







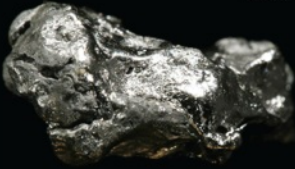
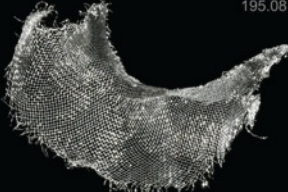

# Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

# Condensed Matter and Interphases

PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том 25, № 1  
Vol. 25, No. 1  
2023

<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 25, № 1, 2023

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 наноиндустрии, 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](mailto:kcmf@main.vsu.ru)

Дата выхода в свет 30.03.2023

Формат 60×84/8. Усл. печ. л.  
Тираж 50 экз. Заказ 213

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, 2023

## 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, профессор, 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, академик 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

## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<i>Бузько В. Ю., Иванин С. Н., Шуткин И. Ю., Горячко А. И., Удодов С. А., Озолин А. В.</i> Атомный состав, микроструктура и электромагнитные свойства микропорошка шунгита		
<i>Бучинская И. И., Ивченко В. А.</i> Растворимость фторидов кальция и стронция в расплаве нитрата натрия и выбор материала тигля для работы с их раствор-расплавами		
<i>Василькова Е. И., Пирогов Е. В., Соболев М. С., Убийвовк Е. В., Мизеров А. М., Середин П. В.</i> Молекулярно-пучковая эпитаксия метаморфного буфера для InGaAs/InP фотодетекторов с высокой фоточувствительностью в диапазоне 2.2–2.6 мкм		
<i>Данилаев М. П., Дорогов Н. В., Дробышев С. В., Карандашов С. А., Клабуков М. А., Куклин В. А.</i> Капсулирование дисперсных частиц оксида меди (I) полилактидом		
<i>Ивашенко Д. В., Урбанович Д. А., Полин И. Ю., Бушинский М. В., Труханов А. В., Паньков В. В.</i> Процессы синтеза дисперсных порошков CoZn ферритов для микроволнового поглощения		
<i>Исмаилова Э. Н., Машадиева Л. Ф., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б.</i> Фазовые равновесия в системе $Cu_2SnSe_3-Sb_2Se_3-Se$		
<i>Крысанова Т. А., Котова Д. Л., Давыдова Е. Г., Крысанов В. А.</i> Термохимические характеристики образования водных растворов иминокислот		
<i>Лисунова Е. И., Перов Н. С., Миттова В. О., Буи Х. В., Нгуен А. Т., Сладкопевцев Б. В., Алехина Ю. А., Кострюков В. Ф., Миттова И. Я.</i> Формирование в процессе глицин-нитратного горения и магнитные свойства наночастиц $YFe_{1-x}Ni_xO_3$		
<i>Мауэр Д. К., Беленов С. В., Никулин А. Ю., Топорков Н. В.</i> Активность и стабильность PtCo/C электрокатализаторов окисления спиртов		
<i>Морозова Н. Б., Донцов А. И., Федосеева А. И., Введенский А. В.</i> Водородопроницаемость фольги системы Pd–Pb разного состава		
<i>Полковникова Ю. А.</i> Моделирование методом молекулярной динамики процесса прохождения липосомы с циннаризином через гематоэнцефалический барьер		95
<i>Середин П. В., Курило Н. А., Али О. Радам, Буйлов Н. С., Голощапов Д. Л., Ивков С. А., Леньшин А. С., Арсентьев И. Н., Нащекин А. В., Шарофидинов Ш. Ш., Мизеров А. М., Соболев М. С., Пирогов Е. В., Семейкин И. В.</i> Исследования полуполярного нитрида галлия, выращенного на m-сапфире хлоридной газофазной эпитаксией	3 14	103
<i>Славчева Г. С., Артамонова О. В., Бабенко Д. С., Шведова М. А.</i> Исследование влияния модифицирующих добавок на структурообразование и твердение цементных композитов для 3D-печати	20	112
<i>Сокуров А. А.</i> Равновесная форма поверхности развернутого капиллярного мениска	27	125
<i>Титова С. С., Осминкина Л. А., Какулия Ю. С., Чувенкова О. А., Паринова Е. В., Рябцев С. В., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Кудрявцев А. А., Турищев С. Ю.</i> Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия биогибридных структур клеток 3T3 NIH с интернализированными наночастицами пористого кремния на подложках различных материалов	37 47	132
<i>Трофимова Т. С., Останина Т. Н., Рудой В. М., Мазурина Е. А.</i> Влияние плотности тока на структуру электролитических пен никеля и их каталитические свойства при получении водорода	55	139
<b>КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ</b> Кафедре общей и неорганической химии Воронежского госуниверситета – 90 лет		149
Профессору Евгению Григорьевичу Гончарову 90 лет	61	150
Вспоминаем профессора Валентина Захаровича Анохина (1937–1991 гг.)	72	152
Правила для авторов – редакция 2023 года		153
Аннотации на английском языке	85	162



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 543.427.34+538.956+537.622.3+537.621.3+537.226.1+537.226.3+539.25

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10970>

## Атомный состав, микроструктура и электромагнитные свойства микропорошка шунгита

В. Ю. Бузько, С. Н. Иванин ✉, И. Ю. Шуткин, А. И. Горячко, С. А. Удодов, А. В. Озолин

Кубанский государственный технологический университет,  
ул. Московская, 2, Краснодар 350072, Российская Федерация

### Аннотация

Целью работы являлось исследование микроструктурных, элементных и электромагнитных свойств образцов микропорошка, изготовленного из природного минерала шунгита. Обнаружено, что в исследованных образцах минерала шунгита по данным рентгеноспектрального микроанализа содержание углерода на уровне от 44 до 54 масс. %, а содержание железа не превышает 3.9 масс. %. В изготовленном микропорошке шунгита содержание железа возрастает до уровня 6.1 масс. %.

Предположительно железо в микропорошке шунгита существует в виде ферримагнитных наночастиц магнетита и пирита, образующихся при перемоле частиц шунгита в шаровых мельницах со стальным корпусом и размольной гарнитурой. Изготовленный микропорошок шунгита показал также наличие слабых ферримагнитных свойств по данным выполненных измерений магнитной проницаемости путем векторного анализа импеданса электрических цепей.

Микропорошок шунгита, изготовленный из шунгитового минерала, по своим электромагнитным характеристикам является эффективным радиопоглощающим наполнителем для строительных материалов для частот диапазонов сотовой связи.

**Ключевые слова:** шунгит, элементный состав, микроструктура, электромагнитные характеристики, строительные материалы

**Источник финансирования:** работа выполнена при частичной поддержке Кубанского научного фонда и Кубанского государственного технологического университета, проект № МФИ-П-20.1/9 «Разработка и исследования строительных и конструкционных материалов со специальными электромагнитными свойствами».

**Для цитирования:** Бузько В. Ю., Иванин С. Н., Шуткин И. Ю., Горячко А. И., Удодов С. А., Озолин А. В. Атомный состав, микроструктура и электромагнитные свойства микропорошка шунгита. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 3–13. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10970>

**For citation:** Buz'ko V. Yu., Ivanin S. N., Shutkin I. Yu., Goryachko A. I., Udodov S. A., Ozolin A. V. Atomic composition, microstructure, and electromagnetic properties of shungite micropowder. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 3–13. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10970>

✉ Иванин Сергей Николаевич, e-mail: [Ivanin18071993@mail.ru](mailto:Ivanin18071993@mail.ru)

© Бузько В. Ю., Иванин С. Н., Шуткин И. Ю., Горячко А. И., Удодов С. А., Озолин А. В., 2023





## 1. Введение

Шунгит является уникальным природным углеродсодержащим минералом с гибридной микроструктурой, подтвержденные запасы которого на уровне 38–40 миллионов тонн расположены в Карелии [1–3]. Полные запасы шунгитовых пород в Карелии оцениваются в несколько миллиардов тонн [4, 5]. Известно, что минеральный состав шунгитсодержащих пород образован наноструктурированным шунгитовым углеродом, кварцем, силикатами (серицит, хлорит, полевые шпаты), карбонатами (сидерит и доломит) и сульфидами (пирит, пиритин, сфалерит и халькопирит) [1–7]. При этом основными химическими компонентами шунгитовых горных пород является шунгитовый углерод с содержанием от 15 до 50 % [1, 3, 7], кремнезем в форме кварца разных модификаций с содержанием от 25 до 75 % [1, 2] и пирит с содержанием от 2 до 5.8 % [8–11].

Шунгитовые породы являются природными микрогетерогенными композиционными материалами с различными наноструктурированными формами углерода. Считается, что шунгитовый углерод, являясь наноразмерными структурами различной природы, плотно покрывает поверхность минеральных частиц совместно-присутствующих минералов пленкой в виде чешуек [4–7, 12]. Благодаря высокому содержанию электропроводящей углеродной фазы [4–7, 12] шунгитовые материалы в виде мелких частиц или микропорошков могут быть использованы в качестве диэлектрического наполнителя для производства радиопоглощающих и радиоэкранирующих композиционных материалов [4–7, 12]. Так, например, шунгит в виде измолотых частиц и микропорошков используется в качестве диэлектрического наполнителя в радиопоглощающих строительных материалах [13–20] и радиоэкранирующих бетонных композициях [21–23].

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) широко применяется в практическом материаловедении для исследования широкого круга гетерогенных материалов: металлических, композиционных, строительных, геологических. Это связано с высоким качеством получаемых изображений микроструктуры и относительной простотой приготовления объектов для микроскопических исследований без длительной пробоподготовки [24]. В случае природных минералов и горных пород метод РЭМ в сочетании с микрозондовым анализом обладает значительными возможностями для исследования струк-

турных особенностей микростроения и фазовой микронеоднородности минералов и минерального сырья [25].

В электронной микроскопии горных пород и сырья строительных материалов наиболее часто для получения изображения частиц используют сигнал так называемых «вторичных электронов», т. е. электронов атомов, испускаемых из образца в результате неупругого рассеяния (*secondary electron image* – SEI) [25, 26]. Вторичные электроны – являются электронами с низкой энергией, меньшей 50 эВ, поскольку они преимущественно образуются только в ультратонком поверхностном слое материала до 10 нм [28]. Известно, что вторичные электроны позволяют получать максимальное, в сравнении с другими сигналами, разрешение (< 10 нм), чем в случае с анализом сигнала отраженных электронов [26].

Для получения информации о поверхностном распределении фаз в исследуемых образцах в методе РЭМ используют специальный режим регистрации сигнала отраженными электронами (*backscattered electron image* – BEI) [25, 26]. В этом режиме, который имеет названия «BSE», «COMPO», «BSD» в зависимости от производителя электронного микроскопа, контраст изображения формируется отраженными электронами за счет разницы средних атомных масс компонентов образца в исследуемых областях или фазах [25, 26]. Эмиссия отраженных электронов сильно зависит от атомного номера и соответственно атомной массы химических элементов. Причем, чем больше величина средней атомной массы исследуемого участка образца, тем большее число электронов при воздействии зондирующего пучка на образец отражается от этих атомов на меньшей глубине в образце. Соответственно, участки образца с меньшими средними атомными массами выглядят гораздо темнее на фотографии микроструктуры. Режим электронной микроскопии в отраженных электронах в последние годы широко применяется в материаловедении строительных материалов и сырья [27, 28].

В ряде работ [5, 6, 12, 16] порошки шунгита, используемые в качестве радиопоглощающего наполнителя для строительных и конструкционных материалов, рассматривают как чисто диэлектрические радиопоглощающие наполнители с электропроводящими углеродными частицами. Тем не менее возникают определенные сомнения в правильности такого предположения, поскольку известно, что в шунгитовых по-

родах присутствует железо в виде частиц минералов пирита, магнетита, сидерита и гидроксидов железа [2, 3, 5, 9–11]. Как минимум, из этих форм железа природный магнетит является ярко выраженным ферромагнитным материалом [29, 30], а природный пирит обладает смесью как слабых ферромагнитных, так и парамагнитных свойств [31, 32].

Целью работы являлось исследование микроструктурных, элементных и электромагнитных свойств образцов микропорошка, изготовленного из природного минерала шунгита. Такой порошок может применяться в качестве высокопроницаемого диэлектрического наполнителя для создания экологичных строительных радиопоглощающих материалов, поэтому вопрос комплексного исследования его свойств является актуальным.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Исследуемые образцы шунгита

Образцы шунгитового минерала (производство РФ), представляющие собой частицы размером от 2 до 12 мм из шунгитовой породы Зажогинского месторождения, были приобретены коммерческим способом в различное время в разных партиях (табл. 1).

Нами был изготовлен образец микропорошка шунгита из частиц минерала образца № 2, поскольку он показал наименьшее содержание углерода, что важно для прочности бетонных композиций на его основе. Микропорошок шунгита получали путем механического истирания частиц шунгита в шаровой мельнице МШЛ-1 с барабаном и размольными шарами из немагнитной нержавеющей стали AISI SS304 в течение 4 часов и просеиванием полученного порошка через сито с размером ячеек 100 мкм. Такой способ приготовления микропорошка шунгита позволил промоделировать загрязнения порошка соединениями железа, неизбежно появляющимися при истирании частиц шунгита в шаровой мельнице с наиболее распространенными сталь-

ными барабаном и стальной/чугунной размолочной garniturой.

### 2.2. Растровая электронная микроскопия и элементный анализ

Микроструктуру образцов шунгита исследовали с помощью растрового электронного микроскопа «EVO HD15» (производство фирмы ZEISS) в режимах как вторичных электронов (SEI), так и отраженных электронов (BSD). Режим BSD выбран потому, что в этом случае изображение отражает реальный фазовый состав образца и имеет хороший фазовый контраст. Качественный элементный анализ и построение карт распределения химических элементов проводили с использованием энергодисперсионной приставки микроанализа «INCA X-Max» (производство фирмы Oxford Instruments) к растровому электронному микроскопу. Образцы для измерений размещались на углеродном скотче на специальных дюрелевых держателях. Измерения элементного состава для каждого образца проводились трехкратно в различных зонах, и результаты статистически усреднялись.

### 2.3. ВАЦ измерения

Для определения электромагнитных свойств изготовленного микропорошка шунгита были измерены характеристики потерь при отражении на основе его композита с парафином при массовой доле наполнителя 50 % в коаксиальной ячейке «10-cm HP-11566A coaxial cell» с размерами тороида 7.0×3.05 мм с использованием двухпортового векторного анализатора цепей «KC901V Deerace» в диапазоне частот от 15 МГц до 7.0 ГГц.

Согласно теории линий электропередачи постоянная затухания электромагнитной волны в материале определяется следующим образом [33]:

$$\gamma = j \frac{2\pi f}{c} \sqrt{\epsilon\mu}, \quad (1)$$

где  $f$  – частота электромагнитной волны,  $c$  – скорость света,  $\epsilon$  и  $\mu$  – комплексная диэлектрическая и магнитная проницаемости материала.

Таким образом, чем большая величина  $(\epsilon\mu)$ , тем более эффективно поглощается электромагнитная волна в данном материале при частоте  $f$ .

Для случая идеального четвертьволнового электромагнитного поглотителя связь между частотой максимального радиопоглощения  $f_m$  и его электромагнитными характеристиками определяется следующей формулой [34]:

**Таблица 1.** Исследованные образцы шунгита

Образец	Описание	Размер частиц	Изготовитель
№ 1	частицы минерала	5–12 мм	ООО «ШУГТЕ»
№ 2	частицы минерала	2–5 мм	ООО НПК Карбон-Шунгит
№ 3	микропорошок	<100 мкм	Собственное изготовление



$$f_m = \frac{c}{4d_m} \frac{1}{\sqrt{\epsilon' \mu'}} \left( 1 + \frac{1}{8} \tan^2 r_\mu \right), \quad (2)$$

где  $d_m$  – толщина поглощающего слоя,  $c$  – скорость света,  $\epsilon'$  и  $\mu'$  – действительные части диэлектрической и магнитной проницаемости материала,  $\tan r_\mu$  – тангенс угла магнитных потерь.

Принимая, что шунгит не является выраженным магнитным материалом и для его композита с парафином  $\tan r_\mu \approx 0$ , можно получить упрощенную формулу для связи между частотой пика максимального радиопоглощения  $f_m$  материала и его электромагнитными характеристиками [34]:

$$\sqrt{\epsilon \mu} = (4f_m d_m / nc), \quad (3)$$

где  $n = (1, 3, 5...)$  для случаев резонансного отражения электромагнитных волн.

Расчет магнитной проницаемости образца композита из изготовленного порошка шунгита с парафином проводился из экспериментального измерения  $S$ -параметра  $S_{21}$  с помощью двухпортового векторного анализатора цепей путем расчета соответствующего импеданса электрической цепи  $Z$  [35–37] при учете, что с используемой оснасткой  $Z_0 = 50$  Ом:

$$Z = Z_0 \frac{2(1 - S_{21})}{S_{21}}. \quad (4)$$

Считается, что подход расчета импеданса электрической цепи из параметра передачи  $S_{21}$  по сравнению с расчетом его из параметра  $S_{11}$  позволяет получать более точные значения магнитной проницаемости образцов из импеданса цепи в широком частотном диапазоне от 1 МГц до 6.5 ГГц [36, 37].

С использованием полученной частотной зависимости импеданса цепи  $Z$  производился расчет магнитной проницаемости образца  $\mu$  по следующей формуле [36, 37]:

$$\mu = \mu' - j\mu'' = 1 + \frac{Z - Z_{air}}{jh f \mu_0 \ln(r_2 / r_1)}, \quad (5)$$

где  $Z$  и  $Z_{air}$  – значения комплексного импеданса цепи с используемой коаксиальной ячейкой в присутствии и отсутствии исследуемого тороидального образца,  $h$  – высота тороидального образца,  $f$  – частота электромагнитного излучения,  $\mu_0$  – магнитная проницаемость свободного пространства,  $r_2$  и  $r_1$  – внешний и внутренний радиусы тороидального образца.

### 3. Обсуждение результатов

Микроструктура поверхности исследованного минерала шунгита представлена на рис. 1. Было обнаружено, что в исследованных образцах шунгитового минерала имеется наноструктурированная фаза со средним размером наночастиц  $85 \pm 30$  нм. При этом, согласно данным электронной микроскопии, такие наночастицы группируются в субмикроразмерные агрегаты, которые заполняют поры, изломы и краевые участки микрочастиц образующих минералов. Таким образом, изображения поверхности шунгита, полученные во вторичных электронах, дают информацию о наличии в исследованном материале выраженных микронеоднородностей, крупных пор и рельефа поверхности.

Для исследований микрогетерогенного состояния образца шунгита №1 был выбран режим отраженных электронов BSD в связи с тем, что в этом случае изображение отражает реальный

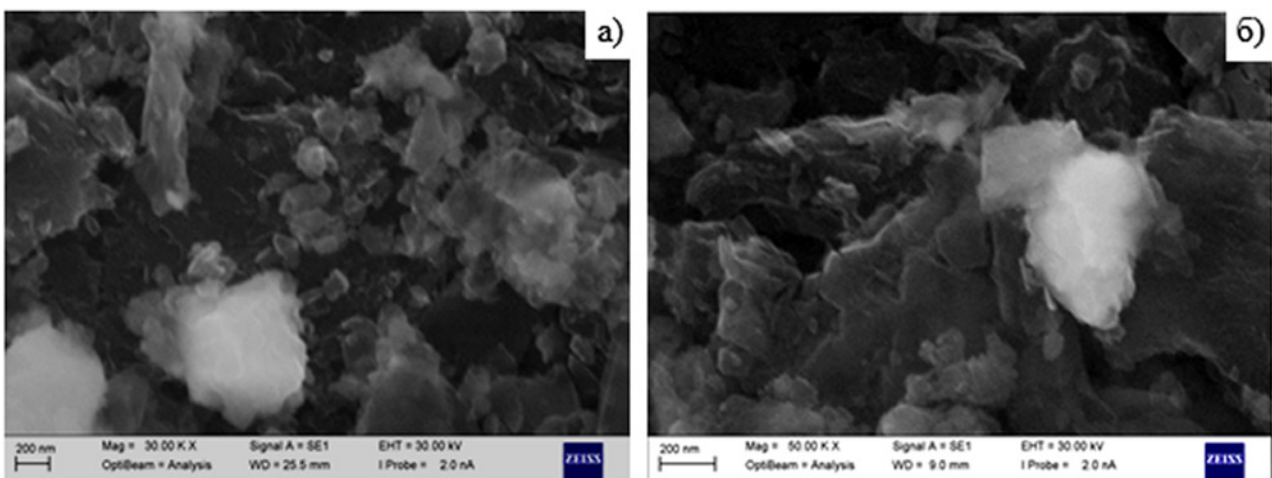


Рис. 1. Фотографии микроструктуры поверхности минерала шунгита: а – обр. №1; б – обр. №2

фазовый состав образца и, в отличие от режима вторичных электронов SEI, дает возможность получить изображение с высоким фазовым контрастом. Обратно отраженные электроны регистрируются двумя полупроводниковыми детекторами, расположенными непосредственно над образцом. В режиме «BSD» происходит суммирование сигналов двух детекторов, что позволяет свести к минимуму влияние неровностей рельефа на растровое изображение. Таким образом, суммарный сигнал зависит преимущественно от изменения среднего атомного номера, то есть от состава исследуемой области образца.

Фотографии микроструктуры поверхности минерала шунгита в режиме отраженных электронов приведены на рис. 2. Согласно данным рис. 2 на этих фотографиях фазы на основе элементов с небольшой атомной массой (C, O, Al, Si) – это темные области, а фазы на основе элементов с большой атомной массой (Fe, S) соответствуют светлым областям.

Можно видеть, что сульфид железа (в виде пирита  $\text{FeS}_2$ ) в образце № 1 представлен частицами размерами около 200–300 нм, тогда как в образце № 2 сульфид железа представлен частицами меньших размеров от 100 до 220 нм. Таким образом, микроскопические изображения поверхности шунгита, полученные в отраженных электронах, дают информацию о наличии в материале выраженной гетерогенной микроструктуры.

Рентгеноспектральный энергодисперсионный микроанализ (ЭДА) позволяет определить относительные концентрации химических элементов в образцах шунгита и отразить распре-

деление химических элементов на поверхности исследованных образцов (рис. 3).

Согласно данным рис. 3, наблюдается явная микрогетерогенность фаз на поверхности исследованного минерала шунгита, также можно видеть ассоциацию железа и серы с образованием микрокристаллов пирита. Тем не менее, часть атомов серы не имеет прямой связи с расположением атомов железа, и, вероятнее всего, относится к микрофазе частиц гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Элементный состав исследованных образцов шунгита и его приготовленного микропорошка по данным ЭДА представлен в табл. 2.

Полученные результаты по элементному составу шунгита хорошо коррелируют с экспериментальными данными других ранее выполненных работ [1, 2, 5–11]. Обнаружено, что в исследованных образцах минерала шунгита содержание железа относительно низкое и не превышает 3.8 масс. %. Считается [1–3, 5–11], что железо в шунгитовых породах присутствует в виде пирита, магнетита, сидерита и гидроксидов железа. Исходя из полученных нами элементных соотношений и данных ранних работ [1–3, 5–11], можно сделать вывод, что в исследованных образцах минерала шунгита железо находится частично в виде дисульфида железа  $\text{FeS}_2$  (пирит), как основной железосодержащий минерал в шунгитах согласно [9–11], так и в виде оксидов железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематит) и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит).

Согласно данным табл. 2, перемол в шаровой мельнице образца минерала шунгита № 2 до образца № 3 приводит к увеличению доли элементного железа в нем на 60 %. Повышенное элементное содержание железа в изготовленном по-

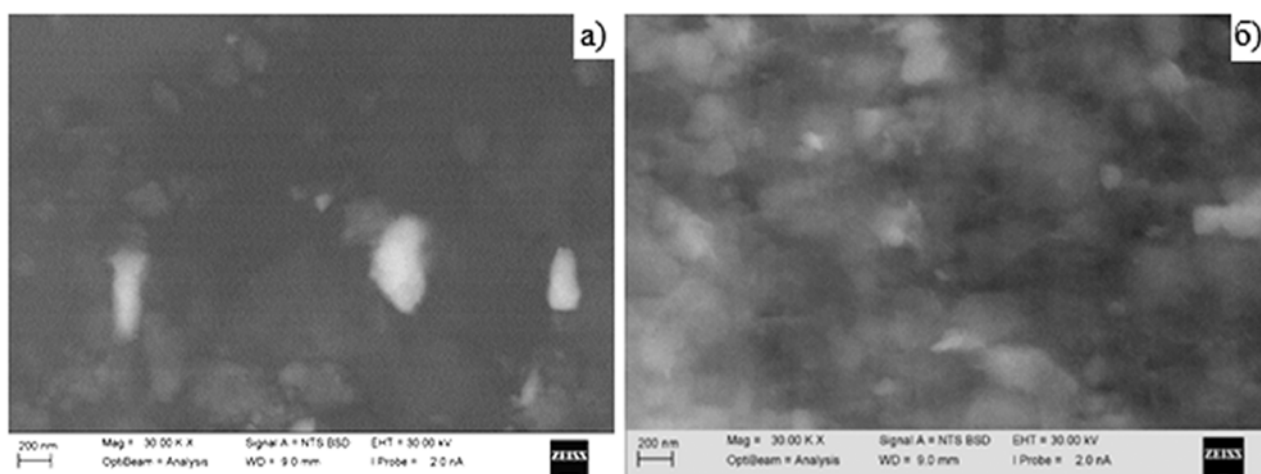
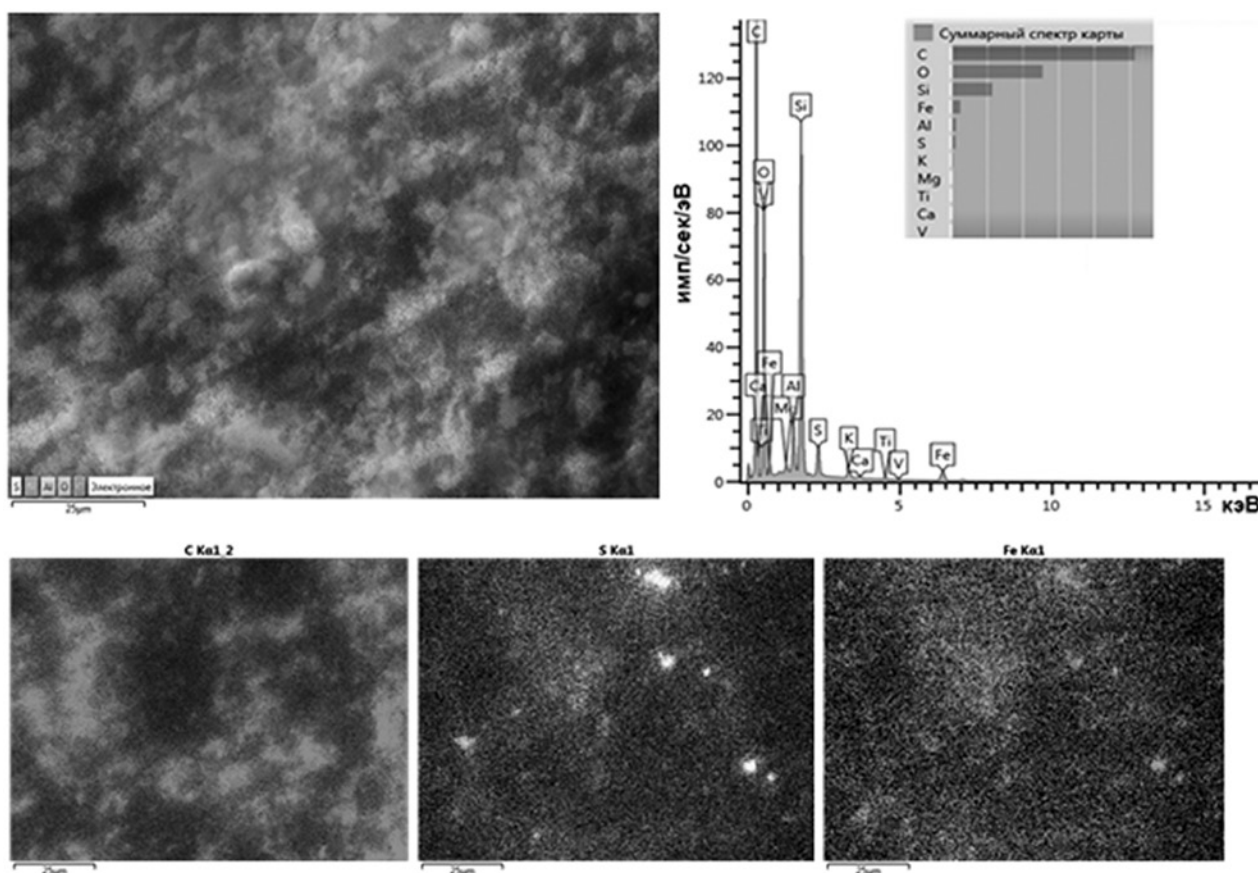


Рис. 2. Фотографии микроструктуры поверхности минерала шунгита в режиме отраженных электронов: а – обр. № 1; б – обр. № 2





**Рис. 3.** Распределение химических элементов на поверхности минерала шунгита № 1 и соответствующий спектр ЭДА

**Таблица 2.** Элементный состав исследованных образцов шунгита

Элемент	№ 1(масс. %)	№ 1 (ат. %)	№ 2 (масс. %)	№ 2 (ат. %)	№ 3 (масс. %)	№ 3 (ат. %)
C	50.91±0.19	63.77±0.24	44.11±1.22	57.01±1.58	32.34±3.78	43.80±5.12
O	27.72±0.12	26.07±0.11	31.79±0.88	30.85±0.85	43.24±2.91	43.97±2.96
Mg	0.36±0.03	0.22±0.02	0.20±0.09	0.13±0.06	0.14±0.10	0.09±0.06
Al	2.36±0.06	1.32±0.03	1.74±0.12	1.00±0.07	1.46±0.41	0.88±0.25
Si	11.59±0.12	6.21±0.06	16.57±0.45	9.16±0.25	14.89±1.09	8.62±0.63
S	1.77±0.07	0.83±0.03	0.98±0.12	0.47±0.06	1.05±0.22	0.53±0.11
K	1.07±0.05	0.41±0.02	0.82±0.14	0.33±0.06	0.80±0.15	0.33±0.06
Ca	0.25±0.03	0.09±0.01	–	–	–	–
Ti	0.22±0.03	0.07±0.01	–	–	–	–
V	0.04±0.02	0.01±0.01	–	–	–	–
Fe	3.68±0.11	0.99±0.01	3.80±0.22	1.06±0.18	6.08±1.53	1.77±0.45
Ni	0.04±0.02	0.01±0.01	–	–	–	–

рошке шунгита связано с технологическими особенностями получения микропорошков шунгита путем перемола кусков шунгитсодержащей породы в шаровой мельнице с размолочной гарнитурой из стали. При этом, по-видимому, из-за процесса механохимического окисления сульфида железа до сульфат-ионов и элементного углерода до карбонат-ионов систематически снижа-

ются доли углерода, алюминия, магния, кремния, калия. Значительное уменьшение доли углерода в образце №3 можно также связать с образованием ультравысокодисперсного углерода при перемоле, который интенсивно теряется при операциях просеивания перемолотого микропорошка шунгита.

Для исследований микрогетерогенного состояния изготовленного порошка шунгита

(рис. 4) также был выбран режим отраженных электронов BSD в связи с тем, что в этом случае изображение отражает реальный фазовый состав образца и, в отличие от режима вторичных электронов SEI, дает возможность получить изображение с высоким фазовым контрастом.

Наблюдение приготовленного микропорошка шунгита в режиме BSD показало его выраженную микронеоднородность. Видно, что распределение фаз углерода и кислорода неравномерно, и эти участки наиболее темные. Кроме того, характерно образование при механическом измельчении шунгита многочисленных разломов и краевых сколов микрочастиц. В ходе перемолта шунгита создаются множественные точечные области с пониженным содержанием углерода (рис. 4 BSD – светлые области). Таким образом, согласно полученным экспериментальным данным электронной микроскопии и ЭДА имеется достаточ-

но значительная микрогетерогенность в распределении химических элементов на поверхности частиц исследованного образца порошка шунгита. Эти результаты подтверждают, что минерал шунгит является природным микрогетерогенным композиционным материалом.

Частотные спектры радиопоглощения исследованного композита на основе приготовленного микропорошка шунгита были обработаны и результаты представлены на рис. 5. Можно видеть, что при возрастании толщины образца наблюдается систематический сдвиг резонансного пика радиопоглощения в область низких частот.

Также видно, что максимальные потери при отражении в диапазоне частот от 2 до 6.2 ГГц для исследованного композита парафин-шунгит (50 масс. %) составляют величину на уровне 4–4.4 дБ. Эти величины соответствуют коэффициенту отражения по мощности  $R$  на уровне

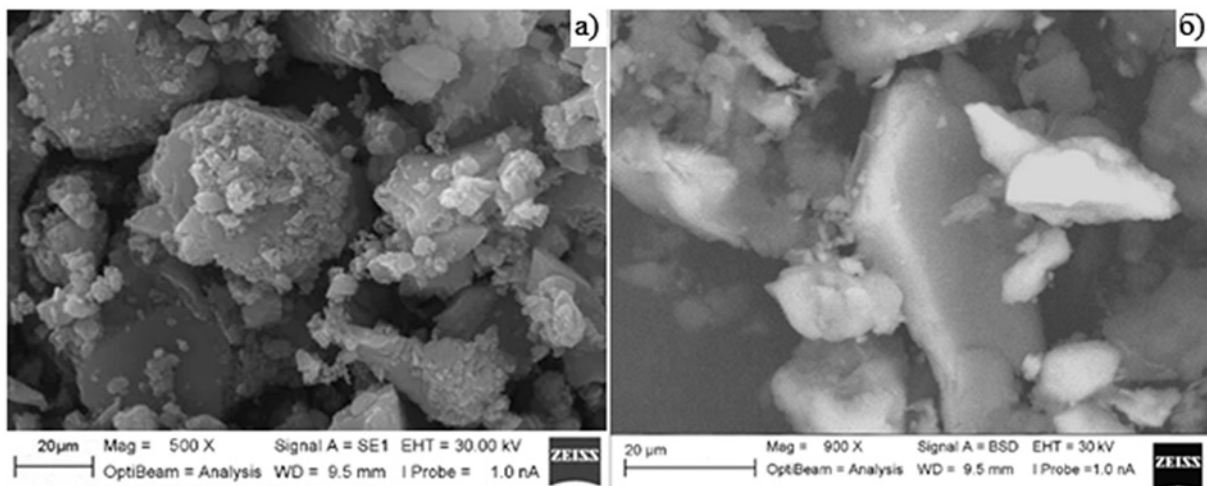


Рис. 4. Фотографии поверхности частиц приготовленного микропорошка шунгита: а – в режиме SEI; б – в режиме BSD

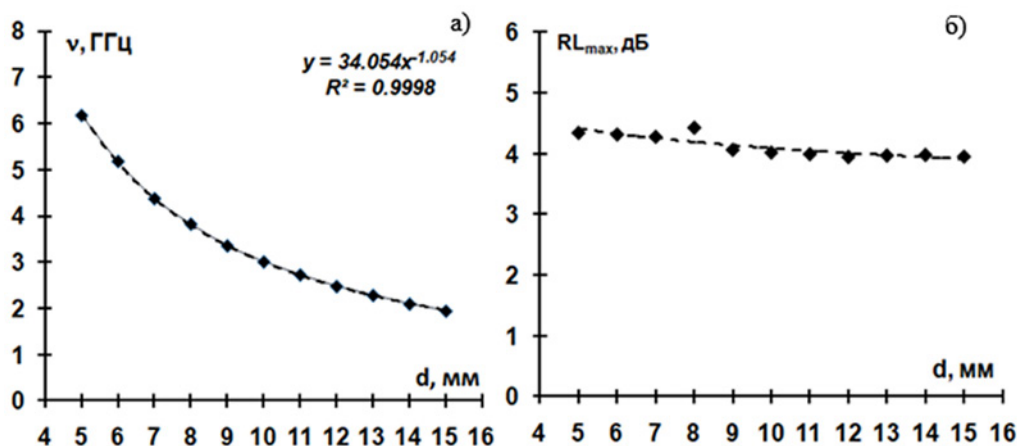


Рис. 5. Зависимость резонансной частоты (а) и пика радиопоглощения (б) для композита парафин-шунгит (50 масс. %) от толщины образца



0.4–0.36, что хорошо согласуется с результатами работ [13–16].

Частотная зависимость рассчитанной величины  $\epsilon \cdot \mu$  согласно уравнению (3) для композита парафин-шунгит (50 масс. %) отображена на рис. 6.

Согласно полученным данным на рис. 6, шунгитовый микропорошок является более подходящим диэлектрическим наполнителем для бетонных строительных материалов, чем ранее исследованные диэлектрические радиопоглощающие наполнители типа золы рисовой шелухи [38] или микропорошка латуни [39]. Это связано с наблюдаемой сравнительной характеристикой радиопоглощательной способности шунгита (величина  $\epsilon \cdot \mu$ ) по сравнению с золой рисовой шелухи и микропорошком латуни и хорошей совместимостью порошка шунгита как минерального металл-силикатного материала с бетоном по сравнению с микропорошком латуни, вступающим в коррозионные взаимодействия с цементным раствором.

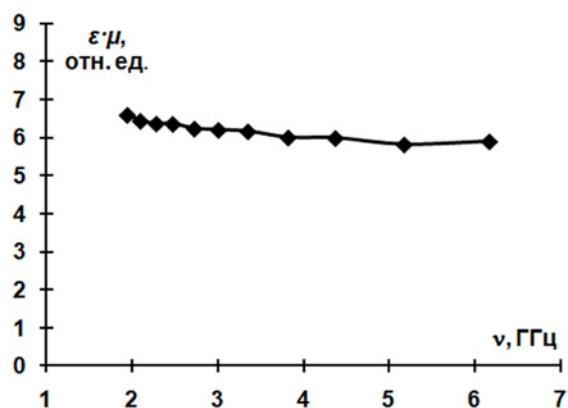


Рис. 6. Частотная зависимость рассчитанной величины  $\epsilon \cdot \mu$  для композита парафин-шунгит (50 масс. %)

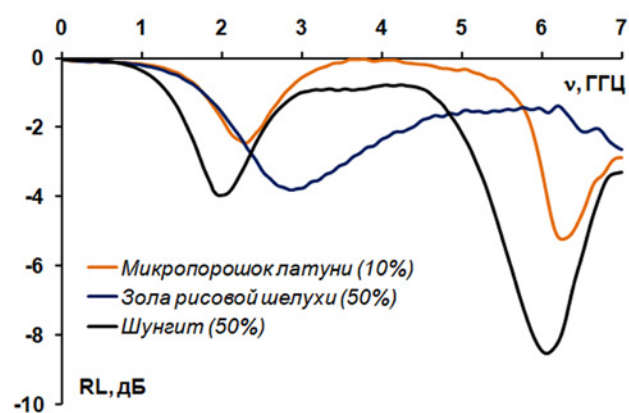


Рис. 7. Частотная зависимость потерь при отражении для композитов на основе парафина и радиопоглощающих наполнителей для бетонов при толщине образца 15 мм

Этот вывод подтверждается при сравнении эффективности радиопоглощения композитами на основе парафина с соответствующими оптимальными по количеству добавками обсуждаемых радиопоглощающих наполнителей для бетонов (рис. 7): порошка золы рисовой шелухи (50 масс. %), микропорошка латуни (10 масс. %), микропорошка шунгита (50 масс. %).

Согласно данным на рис. 7 сравнение эффективности радиопоглощения композитами на основе парафина с соответствующими добавками обсуждаемых радиопоглощающих наполнителей для бетонов показывает явно выраженную радиопоглощательную эффективность композита на основе шунгита для 4G и 5G-диапазонов сотовой связи.

Тем не менее, необходимо учитывать, что изготовленный микропорошок шунгита показал также наличие слабых ферромагнитных свойств  $\mu \gg 1$  (рис. 8) по данным выполненных расчетов магнитной проницаемости из экспериментального измерения  $S$ -параметра  $S_{21}$  с помощью использованного двухпортового векторного анализатора цепей.

Предположительно, это связано с наличием в приготовленном микропорошке шунгита в небольшом количестве ферромагнитных наночастиц магнетита  $Fe_3O_4$ , вероятно образующихся при атмосферном сухом перемоле частиц шунгита в шаровой мельнице со стальным корпусом и размолочной гарнитурой. Это предположение можно сделать, исходя из химических особенностей окисления нержавеющей стали при истирании абразивных металлических порошков в шаровой мельнице с барабаном и с шарами из немагнитной нержавеющей стали AISI SS304, а также

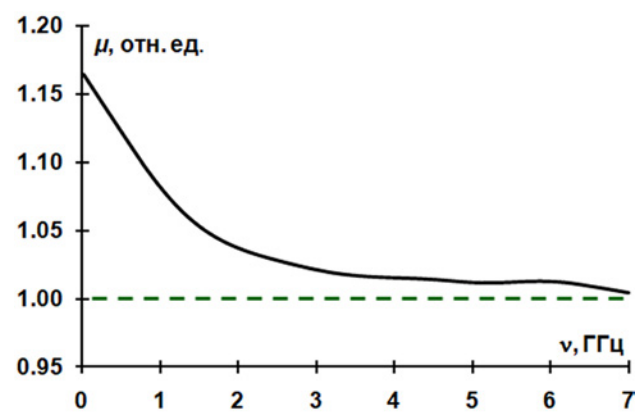


Рис. 8. Частотная зависимость рассчитанной величины магнитной проницаемости для композита парафин-шунгит (50 масс. %)

из частотного поведения рассчитанной величины высокочастотной магнитной проницаемости для композита парафин-шунгит, показывающей, что ферримагнитная примесь обладает пределом Сноэка выше 7 ГГц. Т. е. исследованный микропорошок шунгита нельзя рассматривать как чисто диэлектрический радиопоглощающий наполнитель с электропроводящими углеродными частицами, как это принято в некоторых работах [5, 6, 12, 16, 40]. Этот вывод согласуется с выводом работы [41] в которой указано, что для частотных характеристик коэффициентов отражения электромагнитного излучения (ЭМИ) от поверхности композитов шунгит-цемент наблюдается резонансный эффект на частоте 8.5 ГГц, который может быть объяснен содержанием металлов в структуре шунгита и их влиянием на отражение ЭМИ.

#### 4. Заключение

Таким образом, проведенное микроскопическое и энергоспектральное исследование минерала шунгита и его изготовленного микропорошка показало, что как в самом шунгите, так и его микропорошке присутствует в значительных концентрациях железа на уровне 3.8 и 6.1 масс. % соответственно. Железо в порошке шунгита, по видимому, находится в виде ферримагнитных наночастиц магнетита и пирита, что дает дополнительный вклад в рассеяние и поглощение электромагнитных волн шунгитовыми материалами. Изготовленный микропорошок шунгита показал также наличие слабых ферримагнитных свойств по данным выполненных измерений магнитной проницаемости путем векторного анализа импеданса электрических цепей. Этот факт необходимо учитывать при обсуждении электромагнитных свойств промышленно и самостоятельно производимых микропорошков шунгита, часто применяемых в качестве радиопоглощающих наполнителей для строительных материалов.

#### Вклад авторов

Авторы внесли равный вклад в эту статью.

#### Конфликт интересов

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

#### Список литературы

1. Заверткин А. С., Щипцов В. В. Технология получения огнеупорных и формовочных материалов на основе шунгитовых пород. *Научные основы*

*химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов*. 2008; 2. Режим доступа: <https://helion-ltd.ru/shungite-rocks-study/>

2. Заверткин А. С., Тяганова В. И., Туполев А. Г. Применение реагентов и техногенного сырья для обогащения шунгитовых пород. *Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов*. 2005. с. 71–73. Режим доступа: [http://resources.krc.karelia.ru/krc/doc/publ/problem\\_region\\_ispol/problem\\_region\\_ispol.pdf](http://resources.krc.karelia.ru/krc/doc/publ/problem_region_ispol/problem_region_ispol.pdf)

3. Садовничий Р. В., Рожкова Н. Н., Горбунова Е. В., Чертов А. Н. Исследование возможностей оптической сепарации шунгитовых пород Максовской залежи (Забогинское месторождение). *Обогащение руд*. 2016;1: 10–15. <https://doi.org/10.17580/or.2016.01.02>

4. Резников В. А., Полеховский Ю. С. Аморфный шунгитовый углерод – естественная среда образования фуллеренов. *Письма в ЖТФ*. 2000;26(15): 94–102. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21321338>

5. Golubev Y. A., Antonets I. V., Shcheglov V. I. Static and dynamic conductivity of nanostructured carbonaceous shungite geomaterials. *Materials Chemistry and Physics*. 2019;226: 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.033>

6. Antonets I. V., Golubev Y. A., Shcheglov V. I., Sun S. Electromagnetic shielding effectiveness of lightweight and flexible ultrathin shungite plates. *Current Applied Physics*. 2021;29: 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2021.06.008>

7. Голубев Е. В., Антонетц И. В. Влияние некоторых минералого-петрографических особенностей на отражение шунгитовыми породами СВЧ-излучения в диапазоне 26–39 ГГц. *Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН*. 2017;5: 43–48. <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2017-5-43-48>

8. Fujita T., Aoki T., Ponou, J., Dodbiba G., He C., Wang K., Ning S., Chen H., Wei Y. Removal of impurities from shungite via a combination of physical and chemical treatments. *Minerals*. 2021;11(3): 245. <https://doi.org/10.3390/min11030245>

9. Ануфриева С. И., Ожогина Е. Г. Особенности минералого-аналитического изучения природных типов шунгитовых пород. *В сборнике Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья*. Петрозаводск: КарНЦ РАН. 2007. с. 135–145. Режим доступа: [http://resources.krc.karelia.ru/krc/doc/publ2008/mineralogia\\_135-145.pdf](http://resources.krc.karelia.ru/krc/doc/publ2008/mineralogia_135-145.pdf)

10. Рафиенко В. А. О механизме выщелачивания сульфидов из шунгитовых пород. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2007;9: 38–48.



Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9596187>

11. Рафиенко В. А., Юшина Т. И. Разработка технологии переработки шунгитовых пород с получением дисперсных шунгитовых концентратов высокого качества. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2013;10: 102–110. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20434286>

12. Emelyanov S., Kuzmenko A., Rodionov V., Dobromyslov M. Mechanisms of microwave absorption in carbon compounds from shungite. *Journal of Nano and Electronic Physics*. 2013;5(4): 40233. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44952915>

13. Лыньков Л. М., Борботько Т. В., Криштопова Е. А. Радиопоглощающие свойства никельсодержащего порошкообразного шунгита. *Письма в ЖТФ*. 2009;35(9): 44–48. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20326869>

14. Пухир Г. А., Махмуд М. Ш., Насонова Н. В., Лыньков Л. М. Защитные свойства экранов электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на основе комбинированных, диэлектрических и магнитных порошковых компонентов. *Доклады БГУИР*. 2011;6(60): 94–97. Режим доступа: [https://libeldoc.bsuir.by/bitstream/123456789/2005/1/Pukhir\\_Zashchitnyye.PDF](https://libeldoc.bsuir.by/bitstream/123456789/2005/1/Pukhir_Zashchitnyye.PDF)

15. Лыньков Л. М., Махмуд М. Ш., Криштопова Е. А. Экраны электромагнитного излучения на основе порошкообразного шунгита. *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С: Фундаментальные науки*. 2012;4: 103–108. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23480159>

16. Криштопова Е. А., Махмуд М. Ш., Лыньков Л. М. Поглотители электромагнитного излучения на основе смесей порошкообразных наполнителей. *Доклады БГУИР*. 2012;1(63): 17–21. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29778573>

17. Мухаметрахимов Р. Х., Шафигуллин Р. И., Куприянов В. Н. Разработка радиозащитных шунгитосодержащих гипсоволокнистых облицовочных листов. *Известия КГАСУ*. 2017;3(41): 224–231. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30040186>

18. Galautdinov A., Mukhametrakhimov R., Kupriyanov V. Gypsum-fiber radioprotective facing materials. *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2021; 372–381. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-80103-8\\_40](https://doi.org/10.1007/978-3-030-80103-8_40)

19. Abdimuratov Zh. S., Manbetova Zh. D., Imankul M. N., Chezhimbayeva K. S., Davronbekov D. A. Absorbers of electromagnetic radiation based on shungite species. *Series of Geology and Technical Sciences*. 2021;445(1): 6–12. <https://doi.org/10.32014/2021.2518-170x.1>

20. Мосин О. В., Игнатов И. Применение природного фуллеренсодержащего минерала шунгита в строительстве и строительных технологиях. *Нанотехнологии в строительстве*. 2012;6: 22–34. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18268370>

21. Подольский В. П., Волков В. В., Кукина О. Б., Андреев А. В. Обоснование возможности применения шунгита в качестве эффективного радиопоглощающего материала. *Научный журнал строительства и архитектуры*. 2022;1(65): 69–75. <https://doi.org/10.36622/VSTU.2022.65.1.006>

22. Лукутцова Н. П., Пыкин А. А., Карпиков Е. Г. Особенности структурообразования цементного камня с углерод-кремнеземистой нанодисперсной добавкой. *Строительные материалы*. 2011;9: 66–67. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17247606>

23. Белоусова Е. С., Махмуд М. М., Лыньков Л. М., Насонова Н. В. Радиоэкранирующие свойства бетонов на основе шунгитосодержащих наноматериалов. *Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал*. 2013;5(2): 56–67. Режим доступа: [http://www.nanobuild.ru/en\\_EN/journal/Nanobuild-2-2013/56-67.pdf](http://www.nanobuild.ru/en_EN/journal/Nanobuild-2-2013/56-67.pdf)

24. Эгертон Р. Ф. *Физические принципы электронной микроскопии*. М.: Техносфера; 2010. 303.

25. Рид С. Дж. Б. *Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии*. М.: Техносфера; 2008. 232 с.

26. Власов А. И., Елсуков К. А., Косолапов И. А. *Электронная микроскопия: учеб. пособие*. М: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана; 2011. 168 с.

27. Igarashi S., Kawamura M., Watanabe A. Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscatter-based SEM image analysis and calculations based on the Powers model. *Cement and Concrete Composites*. 2004;26(8): 977–985. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.031>

28. Hu C., Ma H. Statistical analysis of backscattered electron image of hydrated cement paste. *Advances in Cement Research*. 2016;28(7): 469–474. <https://doi.org/10.1680/jadcr.16.00002>

29. Mashuri X., Lestari W., Triwikantoro X., Darminto X. Preparation and microwave absorbing properties in the X-band of natural ferrites from iron sands by high energy milling. *Materials Research Express*. 2018;5(1): 014003. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa68b4>

30. Guan B., Ding D., Wang L., Wu J., Xiong R. The electromagnetic wave absorbing properties of cement-based composites using natural magnetite powders as absorber. *Materials Research Express*. 2017;4(5): 056103. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7025>

31. Wu X., Xie X., Cao Y. Self-magnetization of pyrite and its application in flotation. *Transactions of*

*Nonferrous Metals Society of China*. 2016;26(12): 3238–3244. [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(16\)64456-4](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(16)64456-4)

32. Waters K. E., Rowson N. A., Greenwood R. W., Williams A. J. The effect of heat treatment on the magnetic properties of pyrite. *Minerals Engineering*. 2008;21(9): 679–682. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.01.008>

33. Yuping D., Hongtao G. *Microwave absorbing materials*. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.; 2017. 387 p.

34. Liu L, Duan Y, Guo J. Influence of particle size on the electromagnetic and microwave absorption properties of FeSi/paraffin composites. *Physica B*. 2011;406(11): 2261–2265. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.03.045>

35. Dosoudil R., Ušák E., Olah V. Computer controlled system for complex permeability measurement in the frequency range of 5 Hz – 1 GHz. *Journal of Electrical Engineering*. 2006;57(8/S): 105–109.

36. Dosoudil R., Ušák E., Olah V. Automated measurement of complex permeability and permittivity at high frequencies. *Journal of Electrical Engineering*. 2010;61(7/S): 111–114.

37. Dosoudil R. Determination of permeability from impedance measurement using vector network analyzer. *Journal of Electrical Engineering*. 2012;63(7s): 97–101.

38. Buz'ko V., Shamray I., Goryachko A., Udodov S., Abashin A. Electromagnetic characteristics of biosilica from rice husk. *E3S Web of Conferences*. 2021;263: 01013. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126301013>

39. Бузько В. Ю., Удодов С. А., Литвинов А. Е., Иванин С. Н., Горячко А. И., Чариков Г. Ю. Свойства радиопоглощающих композитов бетон-микропорошки латуни. *Научные труды Кубанского государственного технологического университета*. 2021;5: 25–33. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=47874005>

40. Лисовский Д. Н., Махмуд М. Ш., Власова Г. А., Пулко Т. А. Поглотители электромагнитного излучения на основе огнестойких красок с порошкообразным наполнителем. *Доклады БГУИР*. 2012;4(66): 89–93. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29425911>

41. Белоусова Е. С., Лыньков Л. М., Сенють В. Т., Криштопова Е. А. Влияние термообработки порошка шунгита в вакууме на экранирование электромагнитного излучения. *Доклады БГУИР*. 2014; 8(86): 31–35. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29674388>

## Информация об авторах

*Бузько Владимир Юрьевич*, к. х. н., директор НОЦ «Центр перспективных технологий и наноматериалов», Кубанский государственный технологический университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6335-0230>  
buzkonmr@mail.ru

*Иванин Сергей Николаевич*, к. х. н., м. н. с., «Центр перспективных технологий и наноматериалов» Кубанский государственный технологический университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9352-5970>  
ivanin18071993@mail.ru

*Шуткин Иван Юрьевич*, аспирант кафедры наземного транспорта и механики, Кубанский государственный технологический университет. (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9705-7801>  
5206606@mail.ru

*Горячко Александр Иванович*, м. н. с., «Центр перспективных технологий и наноматериалов», Кубанский государственный технологический университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6480-353X>  
alexandr\_g\_i@mail.ru

*Удодов Сергей Алексеевич*, к. т. н., заведующий кафедрой производства строительных конструкций и строительной механики, Кубанский государственный технологический университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4023-9588>  
udodov-tec@mail.ru

*Озолин Александр Витальевич*, м. н. с., «Центр перспективных технологий и наноматериалов», Кубанский государственный технологический университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0173-1716>  
ozolinml@yandex.ru

*Поступила в редакцию 18.07.2022; одобрена после рецензирования 22.09.2022; принята к публикации 15.10.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.*





## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.161, 549.751.11

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10971>

## Растворимость фторидов кальция и стронция в расплаве нитрата натрия и выбор материала тигля для работы с их раствор-расплавами

И. И. Бучинская<sup>1✉</sup>, В. А. Ивченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН  
Ленинский проспект, 59, Москва 119333, Российская Федерация

<sup>2</sup>Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва 119991, ГСП-1, Российская Федерация

### Аннотация

Для получения наночастиц некоторых неорганических фторидов и для изучения низкотемпературных фазовых равновесий во фторидных системах перспективной средой является нитрат натрия. Настоящая работа посвящена исследованию возможностей проведения длительных (сотни часов) экспериментов с раствор-расплавами  $MF_2$ - $NaNO_3$  ( $M = Ca, Sr$ ).

Проведена экспериментальная оценка растворимости фторидов кальция  $CaF_2$  и стронция  $SrF_2$  в расплаве нитрата натрия  $NaNO_3$  в интервале температур 320–500 °С. Показано, что для обоих фторидов она низкая, однако растворимость  $SrF_2$  практически на порядок превышает растворимость  $CaF_2$  и составляет около 1 г/100 г  $NaNO_3$  при 500 °С. Отсутствие заметных окислительных процессов и незначительная растворимость фторидов  $CaF_2$  и  $SrF_2$  в нитрате натрия позволяют синтезировать в этой среде твердые растворы на их основе. Изучена возможность использования для работы с раствор-расплавами  $MF_2$ - $NaNO_3$  ( $M = Ca, Sr$ ) тиглей из глазурованной керамики, стеклоуглерода и алюминия. Показано, что стеклоуглерод и алюминий вступают в реакцию с раствор-расплавом  $NaNO_3$ - $SrF_2$  с образованием карбоната стронция и нескольких оксидных фаз соответственно.

В качестве материала тигля для проведения длительных раствор-расплавных процессов рекомендуется использовать глазурованную керамику. Алюминиевый тигель показал высокую устойчивость по отношению к расплаву  $NaNO_3$  без растворенных фторидов.

Ключевые слова: фторид кальция, фторид стронция, нитрат натрия, растворимость, раствор-расплав, порошковый рентгенофазовый анализ

Источник финансирования: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

**Благодарности:** авторы выражают благодарность Архаровой Наталье Андреевне за проведение сканирующей энергодисперсионной микроскопии.

**Для цитирования:** Бучинская И. И., Ивченко В. А. Растворимость фторидов кальция и стронция в расплаве нитрата натрия и выбор материала тигля для работы с их раствор-расплавами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 14–19. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10971>

**For citation:** Buchinskaya I. I., Ivchenko V. A. Solubility of calcium and strontium fluorides in a sodium nitrate melt and choosing a crucible material for working with their solution melts. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 14–19. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10971>

✉ Бучинская Ирина Игоревна, e-mail: buchinskayaii@gmail.com

© Бучинская И. И., Ивченко В. А., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Расплав нитрата натрия является перспективной средой для получения наночастиц некоторых неорганических фторидов методом синтеза в расплавленных солях (MSS – Molten Salt Synthesis) [1–4], а также для изучения низкотемпературных фазовых равновесий во фторидных системах [4, 5]. MSS-метод получения нанофторидов по сравнению с осаждением из водных растворов имеет множество преимуществ, включающих высокую скорость протекания реакции, возможность проведения синтеза на воздухе и использовать доступное оборудование. Нитраты щелочных металлов в качестве расплавных сред для получения неорганических фторидов применяли в ряде работ.

В работе [6] синтезирован  $\text{ScF}_3$  (самый тугоплавкий из простых неорганических фторидов) из прекурсоров  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  в реакционной среде  $\text{NaNO}_3$ – $\text{KNO}_3$  в течение 0.5 ч при 310 °С. Микро- и нанокристаллы  $\text{NaBiF}_4 \cdot \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  были синтезированы из низкотемпературных расплавов солей в  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [7],  $\text{CaF}_2$  – в смеси 53 вес. %  $\text{KNO}_3$ , 7 вес. %  $\text{NaNO}_3$ , 40 вес. %  $\text{NaNO}_2$  [8]. Синтез ап-конверсионных люминофоров  $\text{NaYF}_4$ ,  $\text{LiYF}_4$  с использованием эвтектических расплавов  $\text{NaNO}_3$ – $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ – $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ – $\text{LiNO}_3$ , и  $\text{NaNO}_3$ – $\text{KNO}_3$ – $\text{LiNO}_3$  осуществлен в течение 2 ч при 400 °С. Лучший результат был достигнут в расплаве эвтектики  $\text{NaNO}_3$ – $\text{KNO}_3$ . При использовании солевых сред, содержащих  $\text{LiNO}_3$ , тетрагональный  $\text{LiYF}_4$  был получен в смеси с ромбическим оксофторидом иттрия  $\text{Y}_6\text{O}_5\text{F}_8$  [9]. Так же методом MSS были успешно синтезированы при низкой температуре частицы  $\text{CeF}_3$  и  $\text{CeF}_3 \cdot \text{Tb}^{3+}$  в расплавах  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$  [10].

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что расплав нитрата натрия в качестве реакционной среды удобен не только тем, что растворим водой и не токсичен, а так же тем, что имеет высокую стабильность и не загрязняет кислородом синтезируемые фториды.

Трудность представляет выбор материала тигля для проведения таких экспериментов. Он должен быть устойчив одновременно к ионам  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{F}^-$ . Эта задача осталась мало освещена в известных литературных источниках. Авторы часто описывая эксперимент во всех подробностях, не указывают, с какими тиглями работали (например, [6, 7], хотя это очень важно. В исследованиях [4, 5] использовался глазурованный фарфор, в [8, 10] – тигли из глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Так же в литературе имеются данные, что монокристаллы  $\text{NaNO}_3$  успешно выращивали

из расплава в алюминиевых тиглях [11]. Для работы с расплавами неорганических фторидов лучшим материалом является графит (не взаимодействует и не смачивается расплавом). Но кристаллизация фторидов из расплава проводится в вакууме или в инертной и фторирующей атмосфере, то есть графитовый тигель не имеет контакта с кислородом. При низкой температуре (до 400 °С) графит практически не окисляется на воздухе. При более высокой температуре процесс его окисления зависит от многих факторов, например, состава атмосферы, пористости кристаллического качества. Процессы, происходящие в системе  $\text{C}$ – $\text{NaNO}_3$  (при мольном соотношении от 5:1 до 1:4), изучены с помощью дериватографа в работе [12]. Показано, что компоненты взаимодействуют при температуре, значительно превышающей температуру плавления  $\text{NaNO}_3$ . В зависимости от соотношения компонентов на дериватограммах наблюдается начало заметной реакции при 380–420 °С. Для задач расплавно-солевого синтеза фторидов приблизительный интервал температур – это интервал стабильности  $\text{NaNO}_3$  от температуры плавления до температуры разложения (~310–500 °С). При работе с углеродными тиглями можно ограничиться температурой ~380 °С. Ранее показана стабильность фторидов  $\text{SrF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  в расплаве  $\text{NaNO}_3$  в стеклоуглеродном тигле при 330 °С в течение 1 ч [13].

Целью настоящей работы стала проверка пригодности трех материалов – стеклоуглерода, алюминия и глазурованного фарфора – для длительных экспериментов с раствор-расплавами  $\text{MF}_2$ – $\text{NaNO}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ ). По всей вероятности, устойчивость материала тигля будет зависеть от количества растворенных фторидов (ионов  $\text{F}^-$  в расплаве). Поэтому целесообразно сначала оценить доступными способами растворимость  $\text{SrF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  в расплаве  $\text{NaNO}_3$ .

## 2. Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ были взяты  $\text{CaF}_2$  в виде осколков оптических кристаллов производства ГОИ,  $\text{SrF}_2$  – кристаллические булы, предварительно сплавленные из реактива 99.995 масс. % (Sigma-Aldrich) во фторирующей атмосфере  $\text{CF}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  – «ч.д.а.».

Растворимость фторидов в расплаве нитрата натрия определяли двумя способами. 1) Монокристалл  $\text{MF}_2$  определенной массы помещали в тигель с определенным количеством расплава нитрата натрия и термостатировали до

насыщения раствора-расплава. На этом этапе использовали тигли из флазурованного фарфора и стеклоуглерода. Экспериментально найдено, что для достижения насыщения достаточно 2 часов. Затем кристалл извлекали из расплава, отмывали бидистиллированной водой от остатков нитрата на поверхности и взвешивали. Изменение массы кристалла соответствует количеству фторида, перешедшего в расплав при данной температуре, и позволяет рассчитать растворимость. 2) Кристаллы  $M\text{F}_2$  так же термостатировали в расплаве  $\text{NaNO}_3$ , затем отбирали пробу расплава черпаком из того же материала, что и тигель. После охлаждения до комнатной температуры отобранную пробу растворяли в бидистиллированной воде и трижды промывали до полного удаления нитрата натрия, осадок отфильтровывали, сушили и взвешивали.

Исходные реактивы и продукты реакций контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Съёмку рентгенограмм проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$  (40 кВ, 15 мА, Ni- $\text{K}_\beta$ -фильтр) в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до 100 °с шагом сканирования 0.02° и скоростью 2°/мин. Идентификацию фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku, Япония) по базе данных ICDD PDF-2 (версия 2017).

Морфологию продуктов взаимодействия исследовали с помощью оптического микроскопа ПОЛАМ Л-213М и сканирующей энергодисперсионной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе Scios (FEI, США). Изображения регистрировали в режиме обратно рассеянных электронов с помощью внутрилинзового твердотельного детектора T1 (FEI, США).

Отсутствие взаимодействия с материалом тигля особенно важно при проведении длительных экспериментов в расплаве  $\text{NaNO}_3$  [5]. Для изучения устойчивости различных материалов к раствор-расплаву был выполнен следующий эксперимент. В тигли из стеклографита и глазурованного фарфора помещали навески с мольным отношением компонентов  $M\text{F}_2:\text{NaNO}_3 = 1:5$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ ); в 2 тигля из алюминиевой фольги толщиной 0.22 мкм – навеску состава  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2:\text{NaNO}_3 = 1:5$  и чистый  $\text{NaNO}_3$  для сравнения. Предварительно навески перетирали в яшмовой ступке. Все тигли выдерживали в трубчатой муфельной печи на воздухе при температуре  $410 \pm 5$  °С в течение ~760 часов. После

отжига их содержимое отмыли бидистиллированной водой для удаления  $\text{NaNO}_3$ .

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Растворимость $\text{CaF}_2$ и $\text{SrF}_2$ в расплаве $\text{NaNO}_3$

Полученные величины растворимости фторидов в нитрате натрия очень малы. Обобщенные результаты экспериментов представлены в табл. 1. Обращает на себя внимание тот факт, что растворимость  $\text{SrF}_2$  в рассмотренном температурном интервале практически на порядок выше, чем  $\text{CaF}_2$ . Для  $\text{CaF}_2$  растворимость определена только первым способом, по уменьшению массы кристалла. Отфильтровать выпавшую в осадок растворенную в нитрате часть  $\text{CaF}_2$  не удалось из-за его ничтожного количества. Поскольку исследования растворимости носили оценочный характер без привлечения специального оборудования, полученные данные имеют существенный разброс. Однако результаты, полученные двумя способами и с использованием как фарфоровых, так и стеклографитовых тиглей, вполне согласуются между собой.

**Таблица 1.** Результаты экспериментов по измерению растворимости  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  в расплаве  $\text{NaNO}_3$

$M\text{F}_2$ $T, ^\circ\text{C}$	Растворимость, г/100 г $\text{NaNO}_3$	
	$\text{CaF}_2$	$\text{SrF}_2$
$350 \pm 10$	–	$0.35 \pm 0.14$
$450 \pm 20$	~0.04	$0.84 \pm 0.37$
$500 \pm 20$	~0.14	$1.03 \pm 0.19$

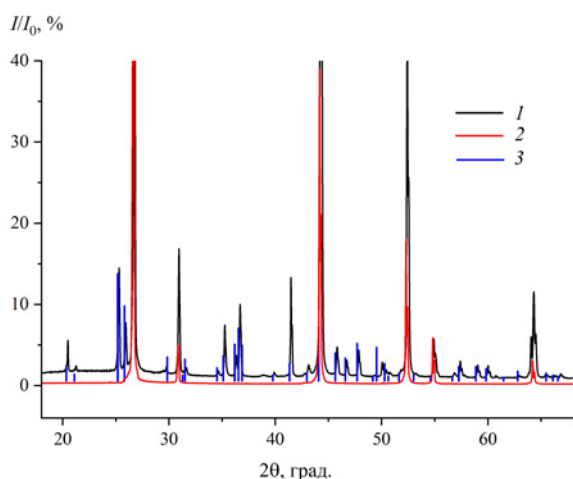
\*Растворимость  $\text{CaF}_2$  ниже 450 °С достоверно зафиксировать не удалось

В случае работы со стеклоуглеродным тиглем уже на стадии термостатирования расплава с кристаллом  $\text{SrF}_2$  в течение 10 часов при температурах около 400 °С на дне тигля визуально определялся осадок. Исследование методами СЭМ и РФА позволило заключить, что кроме фторида стронция в нем присутствует значительное количество карбоната стронция, нарастающее с увеличением продолжительности выдержки расплава и с повышением температуры. Результаты представлены на рис. 1 а–в. На микрофотографиях 1б и 1в можно увидеть кристаллы разной морфологии: мелкие кубической формы (вероятно,  $\text{SrF}_2$ ) и более крупные игольчатые (вероятно,  $\text{SrCO}_3$ ).

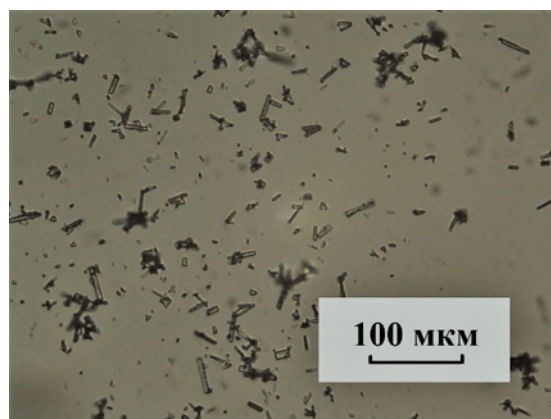
#### 3.2. Оценка материалов тигля

В результате выдерживания раствор-расплавов в муфельной печи на воздухе при тем-

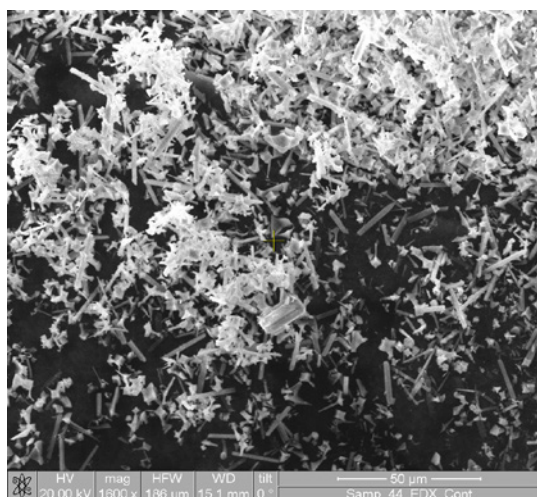




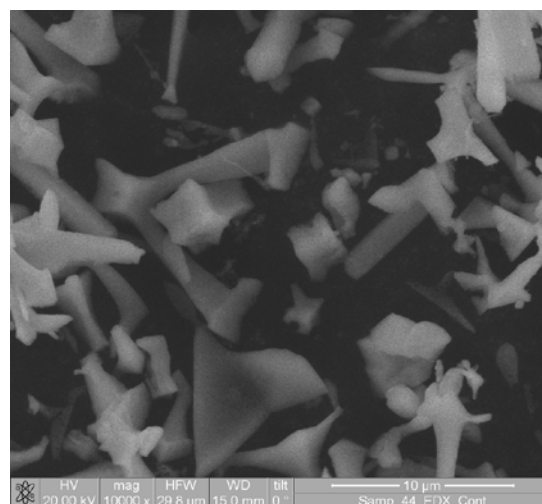
а



б



в



г

**Рис. 1.** Исследование осадка после экспериментов с составом  $\text{SrF}_2\text{-NaNO}_3$  в стеклографитовом тигле. Результат РФА: 1 – дифрактограмма образца, 2 – дифрактограмма исходного реактива  $\text{SrF}_2$ , 3 –  $\text{SrCO}_3$  (PDF № 00-005-0418) (а). Фотография осадка в оптическом (б) микроскопе и электронном (в, г) микроскопах при разном увеличении

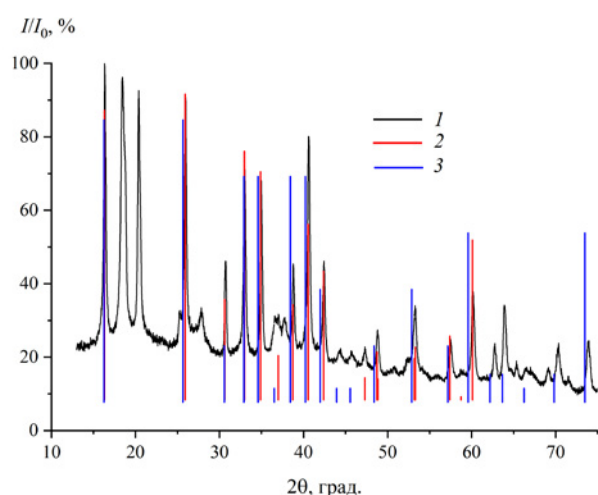
пературе  $410 \pm 5$  °С в течение ~760 часов в придонной части слитка из стеклографитового тигля с  $\text{SrF}_2\text{-NaNO}_3$  ожидаемо образовался осадок  $\text{SrCO}_3$ . При растворении слитка  $\text{CaF}_2\text{-NaNO}_3$  из стеклографитового тигля также было отмечено появление очень тонкого порошка, который не удалось центрифугировать и отфильтровать из-за его малого количества. Вполне возможно, что это был карбонат кальция.

В тиглях из глазурованного фарфора в системах  $\text{CaF}_2\text{-NaNO}_3$  и  $\text{SrF}_2\text{-NaNO}_3$  не зафиксировано образования никаких других фаз, кроме исходных компонентов.

Тигли из Al-фольги совсем не прошли испытания – они полностью превратились в хрупкую серую массу в верхней части и в розовую в нижней, где был прямой контакт с раствор-рас-

плавом. Дифрактограммы серой и розовой частей качественно не отличаются между собой. РФА показал отсутствие в продукте металлического Al и кубических фторидных фаз на основе  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , а также наличие большого количества  $\text{NaNO}_3$ , и, вероятно, оксидов  $\text{Na}_{0,67}\text{Al}_6\text{O}_{9,33}$  (карточка PDF № 01-070-7114) и одной из модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (карточка PDF № 00-012-0539). На рис. 2 представлена дифрактограмма образца после отмывания бидистиллированной водой, на нее наложены спектры  $\text{Na}_{0,67}\text{Al}_6\text{O}_{9,33}$  и  $\text{iota-Al}_2\text{O}_3$ , кроме них присутствуют неидентифицированные рефлексы.

Контрольный тигель из Al-фольги с чистым  $\text{NaNO}_3$  визуально не изменился – фольга осталась блестящей, без следов окисления, а слиток нитрата натрия – бесцветным и прозрачным.



**Рис. 2.** 1 – дифрактограмма продуктов реакции Al-фольги с раствор-расплавом  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{F}_2\text{-NaNO}_3$  на воздухе; 2 –  $\text{Na}_{0,67}\text{Al}_6\text{O}_{9,33}$  (PDF № 01-070-7114); 3 –  $\iota\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PDF № 00-012-0539)

#### 4. Выводы

Фторид кальция имеет незначительную растворимость в расплаве нитрата натрия, которая достигает 0.14 г/100 г  $\text{NaNO}_3$  при температуре ~500 °С. Растворимость фторида стронция на порядок выше – при этой температуре она достигает  $1.03 \pm 0.19$  г/100 г  $\text{NaNO}_3$ . Такое различное поведение этих двух фторидов вероятно является причиной сильно различающейся морфологии кристаллов как чистых фаз, так и твердых растворов на их основе, получаемых в солевых расплавах нитратов [14]. Отсутствие заметных окислительных процессов и незначительная растворимость фторидов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  в нитрате натрия делают последний очень привлекательной средой для синтеза неорганических фторидов MSS-методом.

Для работы с раствор-расплавами  $\text{MF}_2\text{-NaNO}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) предпочтительно использовать тигли из глазурованного фарфора. В стеклографитовых тиглях появляется примесь карбонатов, а Al-тигли разрушаются в результате их окисления.

Алюминий демонстрирует высокую стойкость к воздействию расплава нитрата натрия и является хорошим материалом тигля для работы с ним.

#### Заявленный вклад авторов

Бучинская И. И. – постановка задачи, научное руководство, рентгенофазовый анализ, написание текста, обсуждение, выводы. Ивченко В. А. –

проведение эксперимента, анализ результатов, участие в написании текста, 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

- Gupta S. K., Mao Y. Recent Developments on Molten Salt Synthesis of Inorganic Nanomaterials: A Review *Journal of Physical Chemistry C*. (2021);125(12): 6508–6533. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10981>
- Ding M., Lu C., Cao L., et al. Molten salt synthesis of tetragonal  $\text{LiYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Ho}$ ) microcrystals with multicolor upconversion luminescence. *CrystEngComm*. (2013);15(30): 6015–6021. <https://doi.org/10.1039/C3CE40477C>
- Fedorov P. P., Alexandrov A. A. Synthesis of Inorganic Fluorides in Molten Salt Fluxes and Ionic Liquid Mediums. *Journal of Fluorine Chem.* (2019);227: 109374. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
- Фёдоров П. П., Александров А. А., Брагина А. Г., Маякова М. Н., Воронов В. В., Цыганкова М. В., Дьяченко А. Н., Иванов В. К. Синтез твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  из нитратного расплава. *Журнал неорганической химии*. 2022;67(6): 794–801. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22060071>
- Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Mayakova M. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Low-temperature phase formation in the  $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$  system *Journal of the American Ceramic Society*. (2021);104(6): 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
- Hu L., Chen J., Fan L., Deng J., Yu R., Xing X. Rapid Molten Salt Synthesis of Isotropic Negative Thermal Expansion  $\text{ScF}_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*. (2014);97(4): 1009–1011. <https://doi.org/10.1111/jace.12855>
- Huang X., Jiang L., Xu Q., Li X., He A. Low-temperature molten-salt synthesis and upconversion of novel hexagonal  $\text{NaBiF}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  micro-/nanocrystals. *RSC Advances*. (2017);7: 41190–41203. <https://doi.org/10.1039/c7ra05479c>
- Ha J.-W., Sohn E.-H., In J. P., Lee S.-B. Preparation of  $\text{CaF}_2$  microspheres by thermal decomposition of trifluoroacetate precursor in molten salt medium. *Materials Letters*. (2017);209: 357–359. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.029>
- Pornpatdetaudom T., Serivalsatit K. Effect of Molten Salts on Synthesis and Upconversion Luminescence of Ytterbium and Thulium-Doped Alkaline Yttrium Fluorides. *Key Engineering Materials*.

(2018);766: 34–39. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.766.34>

10. Li X., Zhang W., Dong L., Liu D., Qi Z. Low temperature molten salt synthesis of  $\text{CeF}_3$  and  $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$  phosphors with efficient luminescence properties. *Journal of Luminescence*. (2019);205: 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.067>

11. Avetissov I. Ch., Sadovskiy A. P., Sukhanova E. A., Orlova G. Yu., Belogorokhov I. A., Zharikov E. V. Perfection of  $\text{NaNO}_3$  single crystals grown by axial vibrational control technique in Czochralski configuration. *Journal of Crystal Growth*. (2012);360: 167–171. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2011.10.018>

12. Зарубицкий О. Г., Дмитрук Б. Ф., Захарченко Н. Ф. Взаимодействие графита с гидроксидно-солевыми расплавами. *Журнал прикладной химии*. (2006);79(4): 537–540.

13. Бучинская И. И. Поведение дифторидов металлов  $\text{MF}_2$  ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ) в расплаве нитрата натрия. *Журнал неорганической химии*. 2022;67(8): 1146–1150. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22080049>

14. Fedorov P. P., Mayakova M. N., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Kuznetsov S. V., Baranchikov A. E.,

Ivanov V. K. The melt of sodium nitrate as a medium for synthesis of fluorides. *Inorganics*. (2018);6(2): 38–55. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>

### Информация об авторах

Бучинская Ирина Игоревна, с. н. с. лаборатории ростовых технологий, синтеза и выращивания кристаллов, Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4658-5695>  
buchinskayai@gmail.com

Ивченко Виктория Александровна, студентка 2-ого курса химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5821-2909>  
ranuncu1@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.08.2022; одобрена после рецензирования 23.09.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.





## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.23

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10972>

### Молекулярно-пучковая эпитаксия метаморфного буфера для InGaAs/InP фотодетекторов с высокой фоточувствительностью в диапазоне 2.2–2.6 мкм

Е. И. Василькова<sup>1✉</sup>, Е. В. Пирогов<sup>1</sup>, М. С. Соболев<sup>1</sup>, Е. В. Убийвовк<sup>2</sup>, А. М. Мизеров<sup>1</sup>, П. В. Середин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук, ул. Хлопина, 8к3, лит. А, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская набережная, 7–9, Санкт-Петербург 199034, Российская Федерация

<sup>3</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

#### Аннотация

Настоящая работа направлена на нахождение оптимальных технологических условий синтеза гетероструктур с метаморфным буфером для фотодетекторов InGaAs/InP волнового диапазона 2.2–2.6 мкм методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Были предложены три варианта буферов, отличающиеся конструкцией и параметрами синтеза. Внутренняя структура полученных образцов была исследована методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Анализ экспериментальных данных показал, что наибольшая степень релаксации упругих напряжений в активном слое InGaAs наблюдается в гетероструктуре с метаморфным буфером, сформированным с поднятием и опусканием температуры в конце его роста и имеющим вставки сверхрешеток InAs/InAlAs.

Плотность дислокаций в образце с данным буфером оказалась минимальной по сравнению с остальными образцами, из чего был сделан вывод о пригодности гетероструктуры соответствующей конфигурации для изготовления рп-фотодетекторов ближнего ИК диапазона с высокой фоточувствительностью.

**Ключевые слова:** молекулярно-пучковая эпитаксия, метаморфный буфер, фотодетекторы ближнего ИК диапазона, рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия

**Источник финансирования:** исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-79-00146.

**Для цитирования:** Василькова Е. И., Пирогов Е. В., Соболев М. С., Убийвовк Е. В., Мизеров А. М., Середин П. В. Молекулярно-пучковая эпитаксия метаморфного буфера для InGaAs/InP фотодетекторов с высокой фоточувствительностью в диапазоне 2.2–2.6 мкм. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 20–26. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10972>

**For citation:** Vasilkova E. I., Pirogov E. V., Sobolev M. S., Ubiyovk E. V., Mizerov A. M., Seredin P. V. Molecular beam epitaxy of metamorphic buffer for InGaAs/InP photodetectors with high photosensitivity in the range of 2.2–2.6 μm. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 20–26. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10972>

✉ Василькова Елена Игоревна, e-mail: [elenvasilkov@gmail.com](mailto:elenvasilkov@gmail.com)

© Василькова Е. И., Пирогов Е. В., Соболев М. С., Убийвовк Е. В., Мизеров А. М., Середин П. В., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

В последнее время активно разрабатываются фотодетекторы ближнего инфракрасного (ИК) диапазона 1–3 мкм. В данный волновой диапазон входит несколько окон прозрачности атмосферы, что открывает возможности для использования его в спутниковых приложениях, приборах ночного видения и тепловизорах, лидарах, спектроскопии жидкостей и газов, в частности CO<sub>2</sub>, и некоторых других применений [1]. Одной из прочно зарекомендовавших себя систем материалов для коротковолновых ИК фотодетекторов является In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/InP с  $x \geq 0.53$ . Активные слои состава In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As формируются в режиме решеточно-согласованного с подложкой роста и используются для производства детекторов с длиной волны до 1.7 мкм. Для расширения рабочего диапазона в более длинноволновую область необходимо повышать мольную долю индия в активной области, что приводит к появлению упругих напряжений сжатия. Степень рассогласования эпитаксиального слоя с подложкой может достигать ~ 2 % для детекторов с рабочей длиной волны около 2.5 мкм. В таком случае скачкообразно возрастает величина темнового тока, что сильно препятствует эффективной работе прибора. Несмотря на это, ИК фотодетекторы расширенного волнового диапазона могут быть успешно реализованы на основе гетероструктур InGaAs/InP, прибегая к технологии переходного, или метаморфного, буфера [2].

Идея метаморфного буфера заключается в резком или плавном переходе от постоянной решетки одного материала (подложки) к постоянной решетке материала, который применяется в активной области структуры. Параметры и конструкцию такого буфера выбирают так, чтобы предотвратить распространение дислокаций в активные слои гетероструктуры из метаморфных слоев. Кроме использования для расширения рабочего диапазона ИК фотодетекторов подобные технологии широко применяются для создания самых разных полупроводниковых гетероструктур, таких как транзисторы с высокой подвижностью электронов (НЕМТ) [3], лазеры [4], преобразователи солнечной энергии [5].

В рамках данной статьи производился поиск оптимальных условий синтеза переходного метаморфного буфера методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках InP для активной области фотодетекторов с высокой фоточувствительностью в диапазоне длин волн 2.2–2.6 мкм. В качестве активной области был выбран трой-

ной твердый раствор In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As с мольной долей In  $x = 0.83$ . Конструкция буфера представляла собой линейный градиент несоответствия постоянной решетки с превышением относительно активной области, или «перевсплеском», поскольку такой буфер может скомпенсировать неполную релаксацию напряжений в слое [6]. Использование буфера с линейно изменяющимся составом более эффективно препятствует распространению дислокаций в активную область по сравнению со ступенчатым буфером [7], а также позволяет достичь малой шероховатости поверхности. Кроме того, отсутствие резкого изменения состава в буферном слое позволит уменьшить вероятность возникновения трехмерно характера роста [8].

Буфер и верхний слой-обкладка были сформированы из твердого раствора InAlAs. Фотодетекторы на основе гетероперехода InAlAs/InGaAs демонстрируют лучшие характеристики по сравнению с гомоструктурными фотодетекторами того же диапазона частот. Например, произведение дифференциального сопротивления pin-фотодиода  $R_0$  при нулевом смещении на площадь фотодиода  $A$ , т. е. величина  $R_0A$ , возрастает как минимум на порядок при переходе к дизайну на гетероструктуре [9], что в свою очередь способствует увеличению удельной обнаружительной способности [10].

## 2. Экспериментальная часть

С целью исследования влияния режимов роста метаморфного буфера на качество активной области InGaAs и количество прорастающих дефектов было изготовлено три гетероструктуры (#1, #2 и #3). Образцы выращивались методом молекулярно-пучковой эпитаксии на полуизолированных "epi-ready" подложках InP (100) с использованием промышленной МПЭ установки Riber MBE49. Преимуществами установки является использование материалов высокой чистоты, наличие прецизионных методов контроля роста и сверхвысокого вакуума во время синтеза, что обеспечивает высокое качество структур. Возможность резкого прерывания и последующего возобновления поступления на подложку молекулярных пучков материалов потенциально позволяет получать резкие гетерограницы, а высокая стабильность температур двухзонных эффузионных источников металлов III группы и крекингового источника мышьяка обеспечивает постоянство состава. Качество слоев контролировалось *in situ* системой дифракции быстрых электронов на отражение.

Каждый тестовый образец содержал активную область  $\text{In}_{0.83}\text{GaAs}$  – 500 нм и градиентный буфер  $\text{InAlAs}$ . Конструкция тестовых структур представлены на рис. 1.

В начале роста производился отжиг подложки  $\text{InP}$ , а затем выращивался согласованный с подложкой сглаживающий слой  $\text{In}_{0.52}\text{AlAs}$  толщиной 100 нм. Далее метаморфный буфер каждого образца  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  толщиной 2 мкм был сформирован методом градиентного увеличения мольной доли  $\text{In}$  от 0.52 до 0.87 с превышением содержания индия на 4 % относительно активной области. Градиентный рост буферов проходил путем уменьшения температуры источника алюминия. Кроме того, синтез трех образцов отличался температурным режимом и наличием (либо отсутствием) дополнительных вставок в процессе роста. Метаморфный буфер во всех трех структурах формировался при температуре ~ 400–410 °, а последующие слои ~ 490 ° с соотношением потоков материалов V/III группы ~ 10. Подобные условия с одной стороны могут способствовать релаксации кристаллической решетки за счет низкой температуры подложки [11, 12], а также позволить удержать в буферном слое большинство дислокаций и уменьшить их распространение в верхние слои, а с другой не допустить трехмерный характер роста, о чем свидетельствовала бы точечная картина дифракции.

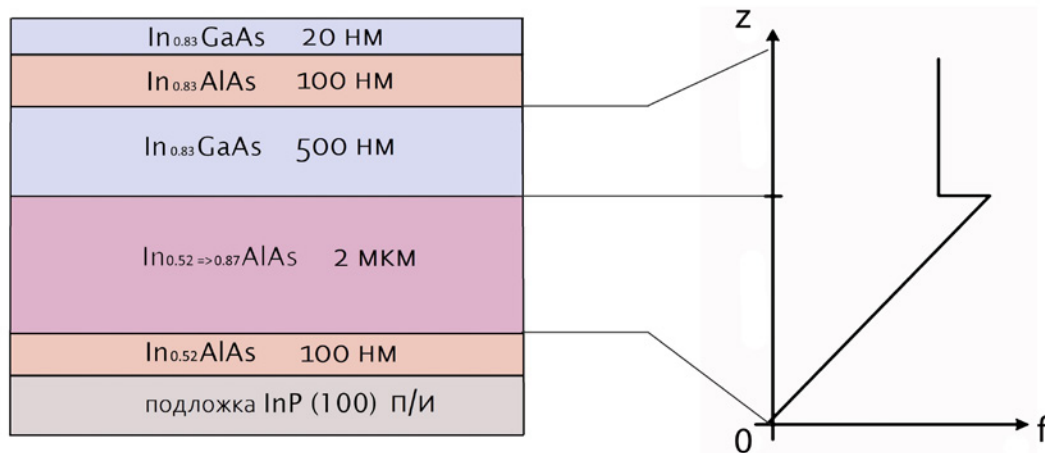
В отличие от структуры #1, в образце #2 в конце градиентного слоя было произведено пиковое повышение температуры до ~ 520 °. Затем температура подложки была снижена до 100 ° с временем экспозиции 20 минут с последующим

поднятием до 520 ° на 1 минуту, после чего при температуре 490 ° осаждался активный слой. Образец #3 был получен с теми же условиями роста, как и для #2, но дополнительно содержал в градиентном слое по три вставки сверхрешеток  $\text{InAs/InAlAs}$  через каждые 500 нм.

В процессе осаждения метаморфных слоев характер роста контролировался методом дифракции быстрых электронов на отражение. В начале роста буфера по мере увеличения доли индия происходила реконструкция поверхности (1x1), тяжи начинали утолщаться и размываться, однако по мере зарастивания утолщения постепенно исчезали. В процессе дальнейшего роста к концу слоя градиентного буфера и на слое  $\text{InGaAs}$  наблюдалась полосатая картина дифракции с довольно узкими тяжами и реконструкцией (4x1). Таким образом, в процессе формирования метаморфного буфера наблюдалось существенное улучшение качества поверхности эпитаксиального слоя, что свидетельствует о релаксации градиентного слоя по мере увеличения напряжений в зависимости от толщины.

Внутренняя структура полученных образцов была охарактеризована методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследования методом рентгеновской дифракции производились на дифрактометре ДРОН-8 с установленным монохроматором Бартельса и острофокусной рентгеновской трубкой с типом излучения  $\text{CuK}_{\alpha 1}$   $\lambda = 0.15406$  нм.

Исследования методом ПЭМ проводились на микроскопе Zeiss Libra 200FE с детектором



**Рис. 1.** Послойный состав тестовых образцов и схематическое изображение градиентного буфера с превышением состава относительно активной области, где  $f$  – рассогласование решеток,  $z$  – расстояние от интерфейса подложки



темного поля. Образцы для измерений методом ПЭМ были подготовлены с использованием стандартных процессов утончения.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Рентгенодифракционные исследования

На рис. 2 приведены дифракционные кривые от тестовых структур. На рентгенодифракционной картине каждого образца присутствует пик от подложки InP, от слоя InGaAs и между ними от линейно изменяющегося метаморфного буфера. Справа от пика подложки расположен максимум от сглаживающего слоя InAlAs. В структуре #3 наблюдается в 2.5 раза большая интенсивность дифракционного максимума от тестового слоя InGaAs относительно двух предыдущих и наименьшая полуширина пика  $0.39^\circ$  (против  $0.47^\circ$  и  $0.51^\circ$  для #1 и #2 соответственно). Дифракционный максимум от слоя InGaAs образца #3 практически совпадает с расчетным максимумом от полностью релаксированного слоя с составом около 82 %, что близко к целевому составу. Из этого можно сделать вывод, что в данном образце градиентный буфер полностью релаксировал, и дальнейший рост активной области проходил в отсутствие напряжений в слое. В образцах #1 и #2 пик смещен в левую сторону, что может быть связано с наличием остаточного напряжения в слое и неполной релаксации.

#### 3.2. Исследования методом ПЭМ

На рис. 3 представлены темнопольные ПЭМ снимки сечения образцов по  $[110]$  кристаллографической плоскости. На ПЭМ изображениях гетероструктур обозначены область метаморфного буфера с линейно изменяющимся составом и активная область – слой  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с мольной долей индия  $x = 0.83$ . Наблюдаемые дефекты кристаллической структуры можно охарактеризовать двумя основными типами – дислокации несоответствия и прорастающие дислокации. На рис. 3а, соответствующем образцу #1, в слое метаморфного буфера наблюдается большое количество прорастающих дислокаций. Кроме того, дислокации находятся также и в активной области InGaAs, что крайне нежелательно для работоспособности прибора. Наблюдаемые прорастающие дислокации являются преимущественно 60-градусными с векторами Бюргерса  $b = a/2 \langle 110 \rangle$ , где  $a$  – постоянная элементарной ячейки. То есть, это дислокации, параллельные направлениям  $[110]$  и  $[1\bar{1}0]$  [13]. Кроме того, в активном слое InGaAs наблюдаются также 90-градусные прорастающие дислокации с векторами Бюргерса  $b = \sqrt{2} a / 2$ . Часть дислокаций распространяется по всей толщине активного слоя и верхних слоев и выходит на поверхность.

Образец #2 с рис. 3б характеризуется меньшей плотностью прорастающих дислокаций по

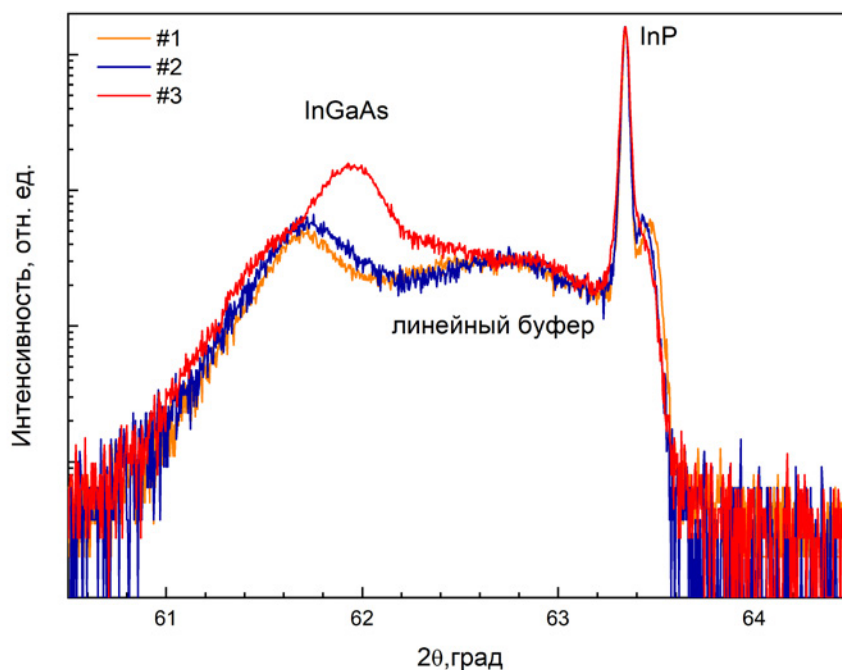
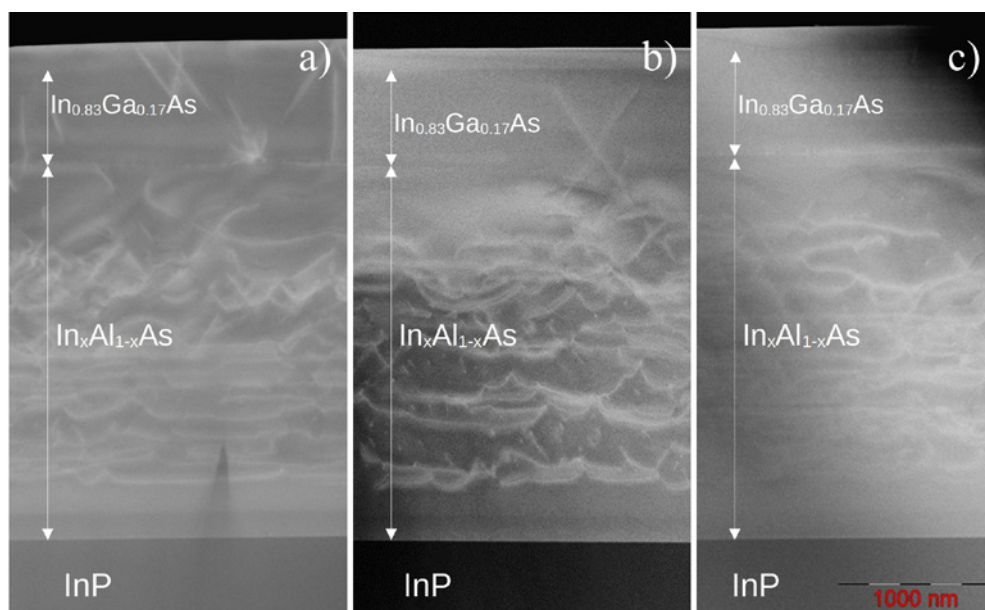


Рис. 2. Дифракционные кривые тестовых структур относительно симметричного рефлекса InP (004)



**Рис. 3.** ПЭМ изображения тестовых структур в плоскости [110]: а) образец #1, б) образец #2, с) образец #3

сравнению с образцом #1. Тем не менее, наблюдается прорастание 60-градусных дислокаций из метаморфного буфера через гетероинтерфейс в активную область. На рис. 3б хорошо различимы также дислокации несоответствия. Распределение дислокаций несоответствия по толщине буферного слоя является практически однородным до толщин около 1500 нм, в верхней части буфера образование дислокаций несоответствия прекращается. Этот результат согласуется с теоретическими предсказаниями для метаморфного буфера  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  (с максимальным  $x = 0.87$ ) толщиной ~1400 нм с линейным профилем [14].

На рис. 3с изображен снимок образца #3. В буферном слое наблюдаются контрастные вставки, характерные для сверхрешеток. Кроме того, в этом образце также заметны прорастающие дислокации и дислокации несоответствия. Плотность прорастающих дислокаций в направлении эпитаксиального роста снижается до тех пор, пока они не останавливаются окончательно в верхней части буферного слоя. На основе анализа рисунка можно сделать вывод о существовании бездислокационной области буфера вблизи интерфейса. Таким образом, вставки InAs/InAlAs в буферном слое помогают ограничить зарождение и прорастание дислокаций.

#### 4. Заключение

В данной работе нами были исследованы различные подходы к МПЭ росту метаморфных бу-

феров с линейным градиентом состава  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  для реализации InGaAs pin-фотодетекторов волнового диапазона 2.2–2.6 мкм на подложках InP. Используя методы анализа внутренней кристаллической структуры, такие как рентгенодифракционный анализ и просвечивающая электронная микроскопия, были сделаны выводы об эффективности трех различных конструкций буферов в формировании активного слоя, свободного от упругих напряжений сжатия. Была определена оптимальная конфигурация метаморфного буфера. Главной конструктивной особенностью является включение трех тонких вставок сверхрешеток InAs/InAlAs через толщины 500 нм. Вместе с тем по завершению роста градиентного слоя буфера было произведено поднятие и опускание температуры подложки. Показано, что в гетероструктурах с данным буфером плотность прорастающих дислокаций в активном слое наименьшая по сравнению с другими тестовыми структурами.

Таким образом, была показана принципиальная возможность синтеза релаксированных InGaAs/InP гетероструктур с метаморфным буфером методом МПЭ. Авторы предлагают руководствоваться приведенными в тексте статьи технологическими параметрами эпитаксиального процесса при росте гетероструктур для ИК фотодетекторов с высокой фоточувствительностью в диапазоне 2.2–2.6 мкм.

### 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. Zhang Y., Gu Y. Gas source MBE grown wavelength extending InGaAs photodetectors. In: *Advances in Photodiodes*. IntechOpen; 2011. <https://doi.org/10.5772/13910>

2. Zhang Y., Gu Y., Zhu C., Hao G., Li A., Liu T. Gas source MBE grown wavelength extended 2.2 and 2.5  $\mu\text{m}$  InGaAs PIN photodetectors. *Infrared Physics & Technology*. 2006;47(3): 257–62. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2005.02.031>

3. Лаврухин Д. В., Ячменев А. Э., Галиев Р. Р., Хабибуллин Р. А., Пономарев Д. С., Федоров Ю. В., Мальцев П. П. МНЕМТ с предельной частотой усиления по мощности  $f_{\text{max}} = 0.63$  ТГц на основе наногетероструктуры  $\text{In}_{0.42}\text{Al}_{0.58}\text{As}/\text{In}_{0.42}\text{Ga}_{0.58}\text{As}/\text{In}_{0.42}\text{Al}_{0.58}\text{As}/\text{GaAs}$ . *Физика и техника полупроводников*. 2014;48(1). Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21310695>

4. Kirch J., Garrod T., Kim S., ... Kuan T. S.  $\text{InAs}_{y_1}\text{P}_{1-y_1}$  metamorphic buffer layers on InP substrates for mid-IR diode lasers. *Journal of Crystal Growth*. 2010;312(8): 1165–1169. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.12.057>

5. Jones R. K., Hebert P., Pien P., ... Karam N. Status of 40% production efficiency concentrator cells at Spectrolab. *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 2010. p. 000189–000195.: <https://doi.org/10.1109/PVSC.2010.5614535>

6. Tersoff J. Dislocations and strain relief in compositionally graded layers. *Applied Physics Letters*. 1993;62(7): 693–5. <https://doi.org/10.1063/1.108842>

7. Chen X., Gu Y., Zhang Y. Epitaxy and device properties of InGaAs photodetectors with relatively high lattice mismatch. В: Zhong M. (ed.). In: *Epitaxy*. InTech; 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.70259>

8. Zakaria A., King R. R., Jackson M., Goorsky M. S. Comparison of arsenide and phosphide based graded buffer layers used in inverted metamorphic solar cells. *Journal of Applied Physics*. 2012;112(2): 024907. <https://doi.org/10.1063/1.4737788>

9. Zhang Y. G., Gu Y., Tian Z. B., Wang K., Li A. Z., Zhu X. R., Zheng Y. L. Performance of gas source MBE-grown wavelength-extended InGaAs photodetectors

with different buffer structures. *Journal of Crystal Growth*. 2009;311(7): 1881–1884. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.10.087>

10. Бурлаков И. Д., Гринченко Л. Я., Дирочка А. И., Залетаев Н. Б. Детекторы коротковолнового ИК-диапазона на основе InGaAs (обзор). *Успехи прикладной физики*. 2014;2(2). Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21505376>

11. Horikawa H., Ogawa Y., Kawai Y., Sakuta M. Heteroepitaxial growth of InP on a GaAs substrate by low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy. *Applied Physics Letters*. 1988;53(5): 397–399. <https://doi.org/10.1063/1.99890>

12. Kaminska M., Liliental-Weber Z., Weber E. R., George T., Kortright J. B., Smith F. W., Tsaur B., Calawa A. R. Structural properties of As-rich GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures. *Applied Physics Letters*. 1989;54(19): 1881–1883. <https://doi.org/10.1063/1.101229>

13. Franzosi P., Salviati G., Genova F., Stano A., Taiariol F. Misfit dislocations in InGaAs/InP mbe single heterostructures. *Journal of Crystal Growth*. 1986;75(3): 521–534. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90098-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90098-9)

14. Побат Д. В., Соловьев В. А., Чернов М. Ю., Иванов С. В. Распределение дислокаций несоответствия и упругих механических напряжений в метаморфных буферных слоях InAlAs разноразмерной конструкции. *Физика твердого тела*. 2021;63(1): 85–90. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.01.50403.201>

### Информация об авторах

Елена Игоревна Василькова, инженер, аспирант, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0349-7134>

[elenvasilkov@gmail.com](mailto:elenvasilkov@gmail.com)

Евгений Викторович Пирогов, н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7186-3768>

[zzzavr@gmail.com](mailto:zzzavr@gmail.com)

Максим Сергеевич Соболев, к. ф.-м. н., заведующей лабораторией, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8629-2064>

[sobolevsm@gmail.com](mailto:sobolevsm@gmail.com)



*Евгений Викторович Убийвовк*, к. ф.-м. н., с. н. с., Санкт-Петербургский государственный университет (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5828-4243>

[ubyivovk@gmail.com](mailto:ubyivovk@gmail.com)

*Андрей Михайлович Мизеров*, к. ф.-м. н., вед. н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9125-6452>

[andreyimizerov@rambler.ru](mailto:andreyimizerov@rambler.ru)

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

<https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>

[paul@phys.vsu.ru](mailto:paul@phys.vsu.ru)

*Поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена после рецензирования 31.10.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.*



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 678.8

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10943>**Капсулирование дисперсных частиц оксида меди (I) полилактидом****М. П. Данилаев<sup>1</sup>✉, Н. В. Дорогов<sup>1</sup>, С. В. Дробышев<sup>1</sup>, С. А. Карандашов<sup>1</sup>, М. А. Клабуков<sup>1</sup>,  
В. А. Куклин<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ,  
ул. К. Маркса, 10, Казань 420111, Российская Федерация<sup>2</sup>Казанский федеральный университет,  
ул. Кремлевская 18, Казань 420018, Российская Федерация**Аннотация**

Один из подходов к созданию полимерных композиционных материалов, обладающих биоцидным эффектом, основан на использовании в качестве наполнителя дисперсных частиц некоторых оксидов металлов (например, оксида меди или оксида цинка). Такой подход позволяет не только обеспечить биоцидный эффект, но и повысить такие механические характеристики, как модуль упругости, твердость, стойкость к истиранию. Управлять механическими характеристиками таких полимерных композиционных материалов возможно путем формирования оболочки (например, из полилактида) заданной толщины на поверхностях дисперсных частиц. Полилактид – биоразлагаемый полимер, который получил широкое распространение в качестве материала полимерной оболочки для частиц с биоцидными свойствами. Адгезия оболочки из полилактида к поверхностям частиц, диапазон изменения толщины оболочки во многом определяется методом ее формирования. Целью работы является определение параметров процесса формирования полимерной оболочки на поверхностях дисперсных субмикронных частиц оксида меди (I) при коацервации полилактида из раствора.

Капсулирование частиц оксида меди (I) осуществлялось с использованием процесса коацервации, путем вытеснения полилактида из его раствора в бензоле гексаном, при наличии в растворе частиц оксида меди (I). Показано, что этот метод позволяет получать оболочку толщиной не более 250 нм. Определены рекомендуемые параметры процесса формирования оболочки полилактида на частицах: температура раствора 35±38 °С, объем вытесняющего растворителя (гексана) не более 30±2 мл. Оболочка имеет слабую адгезию к поверхностям частиц: адгезия определяется шероховатостью поверхности частиц.

В работе показано, что повышение механических характеристик образцов полимерной композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20, наполненной капсулированными частицами, по сравнению с образцами, наполненными исходными частицами, свидетельствует о повышении адгезии капсулированных частиц к такой полимерной матрице.

**Ключевые слова:** капсулирование, дисперсные частицы оксида меди (I), полилактид**Источник финансирования:** научные исследования проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант №23-29-00160.**Для цитирования:** Данилаев М. П., Дробышев С. В., Карандашов С. А., Клабуков М. А., Куклин В. А. Капсулирование дисперсных частиц оксида меди (I) полилактидом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 27–36. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10943>**For citation:** Danilaev M. P., Drobyshev S. V., Karandashov S. A., Klabukov M. A., Kuklin V. A. Dispersed copper (I) oxide particles encapsulated by polylactide. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 27–36. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10943>✉ Данилаев Максим Петрович, e-mail: [danilaev@mail.ru](mailto:danilaev@mail.ru)

© Данилаев М. П., Дробышев С. В., Карандашов С. А., Клабуков М. А., Куклин В. А., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Одним из основных факторов, сдерживающих широкое применение полимерных композиционных материалов в условиях тропического климата, является их недостаточно высокая стойкость к одновременному воздействию таких внешних факторов, как высокая температура, влажность, интенсивное солнечное и УФ излучение, деструктивное воздействие микроорганизмов [1–4]. Так в работах [5, 6] отмечено монотонное снижение механических характеристик полимерных композитов, армированных натуральными волокнами в результате влагопоглощения и гигрометрического старения композита. В работе [7] показано, что применение эпоксидных композитов, армированных стекловолокном, в качестве изоляторов хотя и перспективно, но ограничено деструкцией этого материала, вызванной одновременным воздействием влаги воздуха, температуры и высокого напряжения. Это вызывает появление и рост трещин, начиная с поверхности материала, что, в свою очередь, приводит к снижению его эксплуатационных характеристик. Причем в качестве одной из основных причин деструкции композита отмечено разрушение на границе наполнитель – полимерная матрица. Деструктивное воздействие микроорганизмов является преобладающим для целого ряда полимерных материалов, в том числе, полимерных композиций на основе эпоксидных смол или полиэтилена [8, 9].

Перспективным подходом к снижению скорости деструкции полимерных композиционных материалов является использование дисперсных функциональных наполнителей. Так, в работе [10], представлены результаты сопоставительного анализа нескольких подходов к повышению стойкости покрытий из циклоалифатической эпоксидной смолы и обоснована целесообразность использования в композиции высокодисперсных наполнителей. Использование высокодисперсных функциональных наполнителей с биоцидным эффектом, например, частиц серебра или оксида меди, позволяет не только повысить стойкость полимерного композита к биодеструкции [11], но и улучшить некоторые его механические характеристики, в том числе, твердость, модуль упругости, повысить стойкость к истиранию [12–16]. Известно, что управлять механическими характеристиками таких полимерных композитов возможно путем создания и изменения толщины полимерной оболочки на поверхностях частиц наполнителя [12, 13].

Широкое распространение получило использование полилактида (ПЛА) в качестве материала полимерной оболочки для частиц с биоцидными свойствами. Например, капсулированные ПЛА частицы получали для создания сенсоров температуры [17, 18], для адресной доставки ферромагнитных частиц при терапии онкологических заболеваний [19] или лекарственных средств после деградации ПЛА [20], для защиты полимерных композитов на основе эпоксидных смол [21, 22] от некоторых видов грибков.

Создание оболочки из ПЛА на поверхностях частиц является нетривиальной задачей. Так, например, при формировании оболочки ПЛА путем полимеризации лактида на поверхностях дисперсных частиц [21] остается открытым вопрос определения механических свойств оболочки. Это связано со сложностью определения параметров формируемого полимера (молекулярная масса, модуль упругости и т. д.), которые необходимы для оценки механических свойств композита. Кроме того, кислоты, присутствующие в растворе в процессе формирования оболочки способствуют разрушению некоторых видов частиц. Так, при взаимодействии частиц оксида меди с кислотами образуются соли меди. Использование методов испарения, эмульгирования испарителя или процесса коацервации позволяет устранить этот недостаток. Механические свойства оболочки в этом случае будут близки к механическим свойствам исходного полимера ПЛА. Однако остаются открытыми вопросы адгезии оболочки к поверхностям частиц и определение возможного диапазона изменения толщины оболочки. Эти вопросы возможно разрешить только экспериментальным путем: подбором параметров технологического процесса формирования такой оболочки [20].

Целью данной работы является определение параметров процесса формирования полимерной оболочки на поверхностях дисперсных частиц оксида меди (I) при коацервации полилактида из раствора.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Формирование оболочки полилактида на поверхностях частиц оксида меди (I)

Полимерную оболочку полилактида (производства Natural Works LLC марки PLA 4043D) получали на дисперсных частицах оксида меди (I) (ТУ 6-09-765-76 с квалификацией «ч.д.а.»). Формирование этой полимерной оболочки проводили на поверхностях дисперсных частиц  $\text{Cu}_2\text{O}$



в дисперсной среде с использованием процесса коацервации в растворе ПЛА. Для этого получали раствор ПЛА в бензоле (ГОСТ 5955-75 с квалификацией чистоты «х.ч.»): навеску ПЛА массой  $0.75 \pm 0.05$  г растворяли в  $60 \pm 2$  мл бензола при нагревании до  $(40 \pm 1)$  °С и медленном перемешивании на магнитной мешалке с подогревом (производства фирмы Экрос, модель ES-6120) в течение 5-6 часов. После растворения ПЛА в бензоле получали вязкий прозрачный раствор. Гомогенизацию дисперсных частиц оксида меди (I) массой ( $m_{\text{Cu}_2\text{O}}$ )  $1 \pm 0.05$  г, проводили в  $27 \pm 2$  мл бензола с использованием ультразвуковой ванны (Daihan WUC-A01H, мощность 50 Вт) в течение  $60 \pm 10$  с. После гомогенизации в полученную суспензию при постоянном перемешивании при температуре  $40 \pm 1$  °С добавляли раствор ПЛА в бензоле до нужной концентрации ( $C_{\text{PLA}}$ ) ПЛА, которую изменяли в ходе проведения экспериментов. Процесс коацервации инициировали добавлением вытесняющего растворителя в полученный таким образом раствор. В качестве вытесняющего растворителя использовали гексан (ТУ 2631-158-44493179-13 с квалификацией чистоты «х.ч.») объемом  $15 \pm 0.5$  мл, добавляя его в раствор через капельную воронку со скоростью  $\omega_{\text{hex}}$ . После введения вытесняющего растворителя полученный раствор перемешали в течение 20 мин. Капсулированные частицы отфильтровывали с использованием многослойной фильтровальной бумаги с последующей промывкой в гексане.

## 2.2. Методы исследования

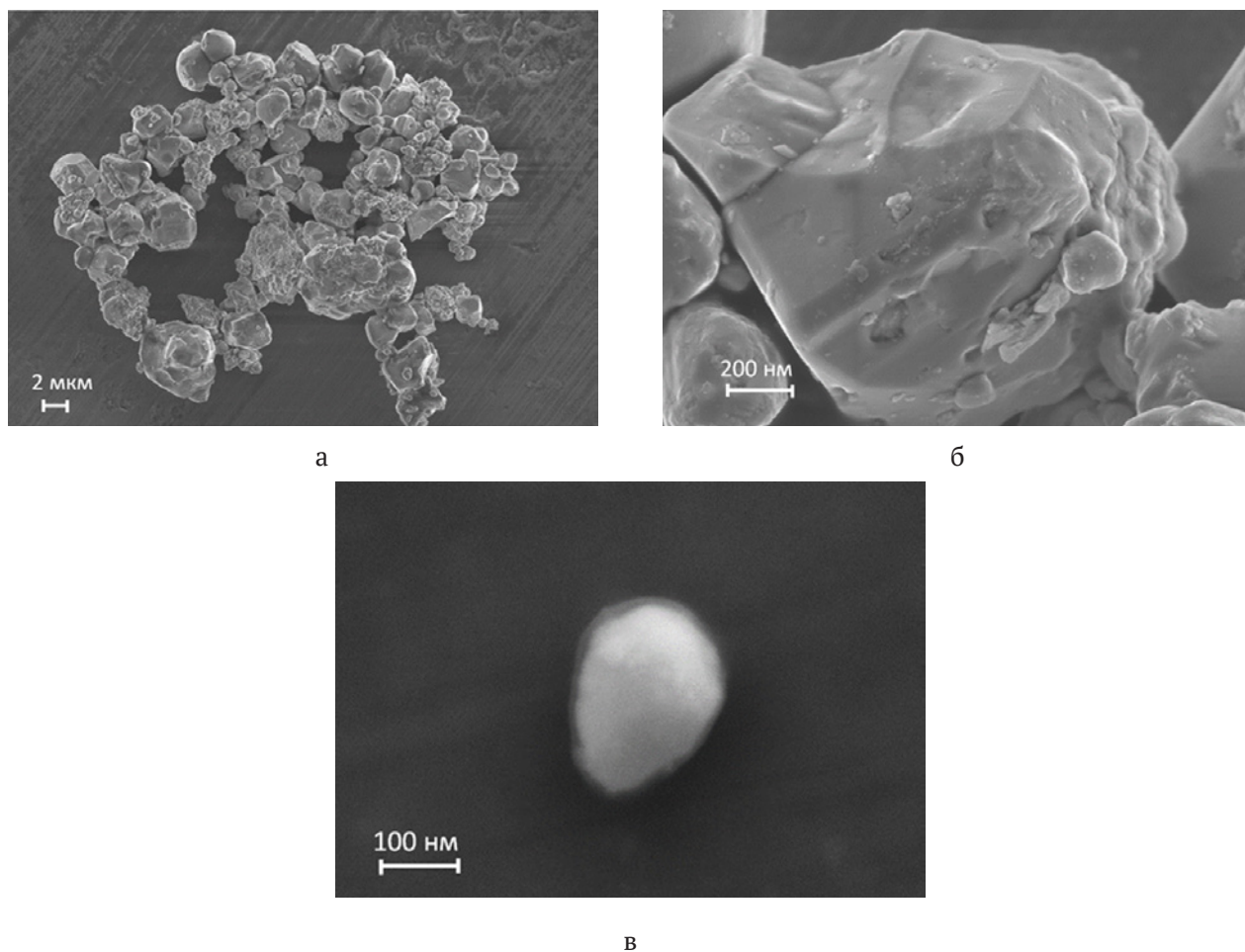
Толщину оболочки ПЛА на поверхностях дисперсных частиц оксида меди (I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) определяли по различию в размерах капсулированных и не капсулированных частиц. Оценку толщины оболочки проводили путем статистической обработки изображений (рис.1) в программной среде ImageJ [23]. Изображения частиц, как капсулированных (рис.1), так и не капсулированных, получали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Carl Zeiss AURIGA Cross Beam с ЭДВ Inca X-Max 80 мм<sup>2</sup>. Исследование адгезии оболочки ПЛА к дисперсным частицам осуществлялось турбодиметрическим методом [24, 25] по анализу кривых осаждения дисперсных частиц в растворе. Оценка адгезии оболочки ПЛА к полимерной матрице проводилось путем исследования механических характеристик образцов полимерного композиционного материала

на основе эпоксидной смолы ЭД-20. Подготовка образцов проводилась по методике, описанной в работе [26]. Измерение твердости по Мартенсу производилось на ультрамикротестере DUN-211S Shimadzu по ISO 14577-1 с использованием индентора Берковича (треугольный индентор с углом при вершине  $115^\circ$ ). Проводилось 25 независимых измерений в разных областях исследуемого образца с последующим усреднением полученных значений [12]. Измерение модуля упругости и максимальной деформации производилось по ГОСТ 11262-80 на универсальной настольной испытательной машине для физико-механических испытаний различных материалов Shimadzu AG-X 50 kN. Параметры испытания: скорость нагружения на изгиб – 7мм/мин; температура окружающей среды –  $23 \pm 2$  °С.

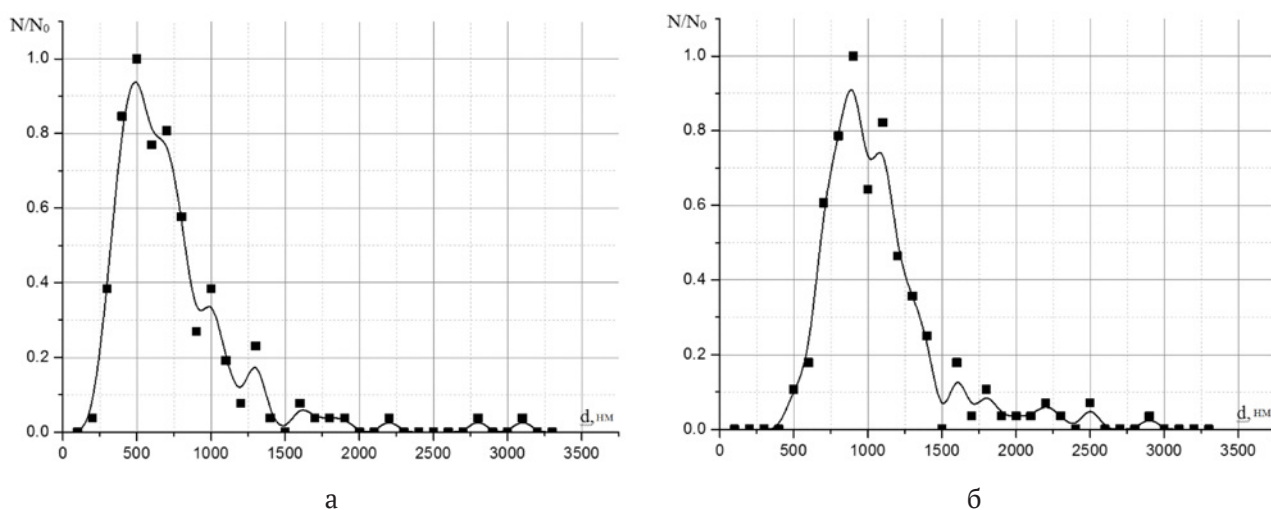
## 3. Результаты и их обсуждения

На рис. 1 приведены типовые микрофотографии капсулированных частиц  $\text{Cu}_2\text{O}$  при различном разрешении электронного микроскопа Carl Zeiss AURIGA Cross Beam. Капсулированные частицы, приведенные на рис. 1, были получены при следующих условиях:  $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$  г,  $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$  г на 100 мл бензола,  $\omega_{\text{hex}} = 15 \pm 1$  капель/мин, объем  $V$  гексана  $15 \pm 0.5$  мл, время перемешивания раствора 20 мин. Статистика проводилась не менее чем по 3 микрофотографиям, использовалась выборка в 800–1200 частиц. Примеры статистической обработки микроскопических исследований приведены на рис. 2, где показаны огибающие гистограмм распределения по размерам исходных и капсулированных (рис. 1) частиц  $\text{Cu}_2\text{O}$ . На рис. 2 приняты следующие обозначения:  $N$  – число частиц с определенным размером,  $N_0$  – число частиц, соответствующее максимуму в распределении. Распределение числа капсулированных частиц по размерам (рис.2б) приведено для частиц, полученных при следующих условиях:  $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$  г,  $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$  г на 100 мл бензола,  $\omega_{\text{hex}} = 27 \pm 2$  капель/мин, объем  $V$  гексана  $27 \pm 1$  мл, время перемешивания раствора 20 мин. Для исходных и капсулированных частиц  $N_0$  составило  $\sim 500 \pm 20$ .

Толщина полимерной оболочки на поверхностях дисперсных частиц при ее формировании с использованием процесса коацервации определяется частотой ( $\nu$ ) соударений дисперсных частиц с молекулами ПЛА, вытесненными из раствора с бензолом, а также сечением ( $\sigma$ ) неупругих столкновений [12, 27]. Для отработки техно-



**Рис. 1.** Типовые микрофотографии капсулированных частиц, сделанные при различном разрешении электронного микроскопа. Капсулированные частицы были получены при следующих условиях:  $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$  г,  $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$  г на 100 мл бензола,  $\omega_{\text{hex}} = 15 \pm 1$  капле/мин, время перемешивания раствора 20 мин, объем добавляемого гексана  $15 \pm 0.5$  мл

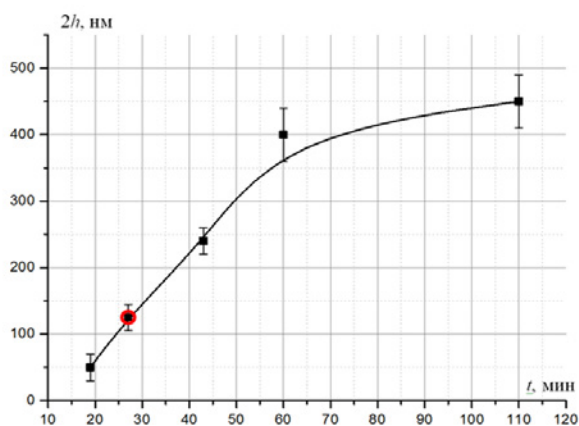


**Рис. 2.** Распределение числа частиц по размерам: а – исходные частицы; б – капсулированные частицы оксида меди (I);  $N$  – число частиц с определенным размером,  $N_0$  – число частиц, соответствующее максимуму в распределении

логических режимов формирования оболочки ПЛА рассматривались следующие параметры: время ( $t$ ) перемешивания суспензии дисперсных частиц  $\text{Cu}_2\text{O}$  с раствором ПЛА в процессе коацервации; отношение объемов раствора ПЛА в бензоле к объему вытесняющего растворителя (гексана); температуры раствора в процессе формирования оболочки ПЛА. В работе проводилось три серии экспериментов, в которых исследовалось влияние каждого из этих параметров на толщину полимерной оболочки ПЛА.

В первой серии экспериментов изменяли время ( $t$ ) перемешивания раствора ПЛА с дисперсными частицами при равномерном добавлении вытесняющего растворителя:  $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$  г на 100 мл бензола,  $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$  г,  $\omega_{\text{hex}} = 15 \pm 1$  капель/мин,  $T = 40 \pm 2$  °С. Время перемешивания варьировали от 20 до 110 мин. Зависимость среднего значения толщины ( $2h$ ) оболочки ПЛА от времени  $t$  представлена на рис. 3.

Снижение скорости ( $v = \Delta h / \Delta t$ ) роста толщины оболочки обусловлено, по всей видимости, уменьшением со временем числа молекул ПЛА (соответственно, частоты  $v$  столкновения), вытесненных из раствора гексаном вследствие их осаждения на поверхности дисперсных частиц. Контролировать снижение скорости  $v$  возможно путем изменения числа молекул ПЛА, вытесняемых из раствора ПЛА, за счет изменения количества гексана, добавляемого в раствор.

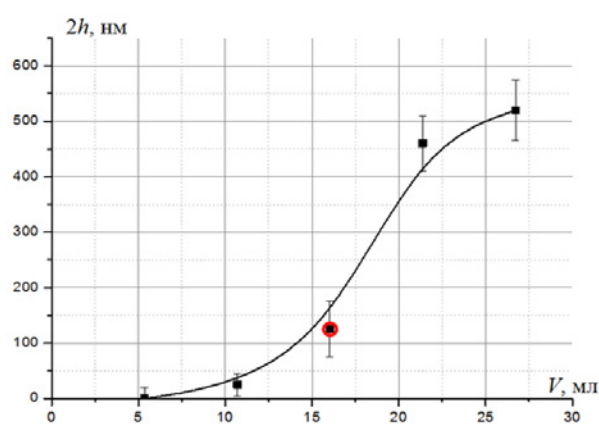


**Рис. 3.** Зависимость среднего значения толщины оболочки полилактида от времени перемешивания раствора. Капсулированные частицы были получены при следующих условиях:  $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$  г,  $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$  г на 100 мл бензола,  $\omega_{\text{hex}} = 15 \pm 1$  капель/мин,  $T = 40 \pm 2$  °С, объем добавляемого гексана  $15 \pm 0.5$  мл, время перемешивания варьировали от 20 до 110 мин

Во второй серии экспериментов для исследования изменения отношения объемов раствора ПЛА в бензоле к объему вытесняющего растворителя (гексана), изменяли объем гексана, добавляемого в раствор, за счет чего добивались изменения концентрации молекул ПЛА:  $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$  г на 100 мл бензола,  $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$  г,  $\omega_{\text{hex}} = 27 \pm 2$  капель/мин,  $T = 40 \pm 2$  °С, объем  $V$  гексана изменяли в диапазоне  $(5 \div 27) \pm 1$  мл. Зависимость среднего значения толщины ( $2h$ ) оболочки ПЛА от объема  $V$  гексана представлена на рис. 4.

Следует отметить, что в случае, когда объем гексана, добавляемого в раствор, превышает  $30 \pm 2$  мл, скорость процесса коацервации резко возрастает. В экспериментах наблюдалось образование агломератов капсулированных частиц, которые выпадали в осадок. Использование агломерированных частиц в качестве наполнителя дисперсно-армированных полимерных материалов не позволяет получать воспроизводимые механические свойства композитов [28, 29]. Это накладывает ограничение как на максимальный объем гексана, добавляемого в раствор ( $V < 30$  мл), так и на толщину ( $2h < 500$  нм) оболочки, которую возможно получить на дисперсных частицах наполнителя при варьировании этого параметра при капсулировании данным методом.

В третьей серии экспериментов исследовали влияние изменения температуры рас-

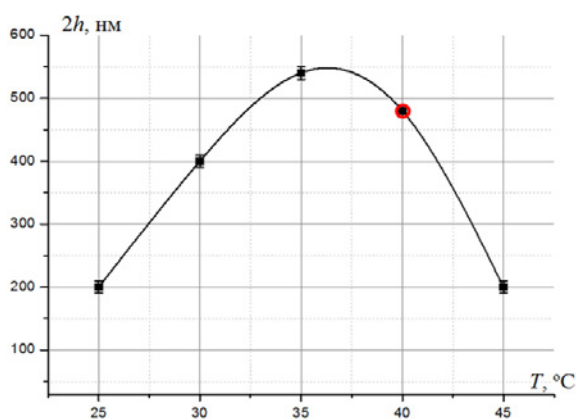


**Рис. 4.** Зависимость среднего значения толщины оболочки полилактида от объема гексана, добавляемого в раствор. Капсулированные частицы были получены при следующих условиях:  $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$  г,  $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$  г на 100 мл бензола,  $\omega_{\text{hex}} = 27 \pm 2$  капель/мин,  $T = 40 \pm 2$  °С, объем  $V$  гексана изменяли в диапазоне  $(5 \div 27) \pm 1$  мл, время перемешивания раствора 20 мин



твора ПЛА в бензоле при формировании оболочки на поверхностях частиц. Эти эксперименты проводили при следующих условиях:  $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$  г на 100 мл бензола,  $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$  г,  $\omega_{\text{hex}} = 27 \pm 2$  капель/мин, объем  $V$  гексана  $15 \pm 1$  мл, температуру раствора при формировании оболочки изменяли в пределах  $[25 \div 45] \pm 2$  °С. Верхней предел температуры ограничивали температурой ( $\sim 50$  °С) размягчения ПЛА [30]. При такой температуре раствора велика вероятность агломерации капсулированных частиц за счет их слипания при соударениях [31]. Зависимость среднего значения толщины ( $2h$ ) оболочки ПЛА от температуры раствора представлена на рис. 5.

Наличие экстремума кривой на рис. 5 возможно объяснить тем, что растворимость ПЛА в бензоле повышается с ростом температуры начиная с  $\sim 35$  °С. За счет этого снижается количество ПЛА, вытесняемого гексаном из раствора, и, как следствие, уменьшается толщина полимерной оболочки. Рост толщины оболочки при изменении температуры от 25 °С до 35 °С связан с повышением частоты ( $\nu$ ) соударений дисперсных частиц с молекулами ПЛА, вытесненными из раствора с бензолом. Таким образом, температура  $\sim 35$  °С является наиболее целесообразной с точки зрения достижения максимальной толщины оболочки. Точками на графиках (рис. 3–5), выделенными окружностью, отмечены резуль-



**Рис. 5.** Зависимость среднего значения толщины оболочки полилактида от температуры раствора. Капсулированные частицы были получены при следующих условиях:  $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$  г,  $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$  г на 100 мл бензола,  $\omega_{\text{hex}} = 27 \pm 2$  капель/мин, объем  $V$  гексана  $15 \pm 1$  мл, температуру раствора при формировании оболочки изменяли в пределах  $(25 \div 45) \pm 2$  °С, время перемешивания раствора 20 мин

таты, полученные при одинаковых условиях процесса капсулирования. Высокая корреляция толщины оболочки для этих условий свидетельствует о хорошей воспроизводимости процесса капсулирования. Следует отметить, что изменение массы ПЛА в диапазоне  $(2.25 \div 4.5) \cdot 10^{-4}$  г на 100 мл бензола, а также массы дисперсных частиц  $\text{Cu}_2\text{O}$  в диапазоне  $(0.2 \div 2)$  г, добавляемых в раствор, фактически не влияет на толщину  $h$  оболочки ПЛА при рассматриваемых условиях ее формирования. Таким образом, основными параметрами, позволяющими контролировать толщину  $h$ , являются: время перемешивания раствора ПЛА после добавления вытесняющего растворителя, соотношение объемов раствора ПЛА в бензоле к объему вытесняющего растворителя (гексана), а также температура раствора при перемешивании.

На механические характеристики полимера, армированного капсулированными дисперсными частицами, влияет, в том числе, адгезия полимерной оболочки, как к дисперсным частицам, так и к полимерной матрице [12, 13]. Исследование адгезии оболочки ПЛА к дисперсным частицам осуществлялось турбодиметрическим методом [25, 24] по анализу кривых осаждения дисперсных частиц в растворе (рис. 6). Пунктирами на рис. 6 отмечены равновесные уровни оптической плотности ( $D$ ): 0.232 – соответствует кривой 4; 0.135 – кривой 3. Под равновесным уровнем оптической плотности будем понимать экспериментальное значение оптической плотности при  $t = 15000$  с. Исследования седиментации проводились для типов дисперсных частиц, представленных в табл. 1.

Кривая седиментации частиц (1) подтверждает неравномерность функции распределения по размерам исходных частиц (рис. 2а). Следует отметить, что без предварительной ультразвуковой обработки наблюдалась существенная агломерация исходных частиц. Поэтому необходимость такой обработки обязательна при проведении капсулирования. Кривая седиментации 2 подтверждает формирование на поверхностях частиц оболочки ПЛА. Формирование полимерной оболочки приводит к сглаживанию функции распределения частиц по размерам (рис. 2б), что, по всей видимости, вызвано выравниванием формы частиц за счет формирующейся на их поверхностях оболочки. При этом толщина оболочки на поверхностях частиц оксида меди (I) не одинакова. Полимерная оболочка формируется на поверхности всех исходных частиц с

**Таблица 1.** Описание седиментированных частиц

Номер кривой	Описание типа частиц	Раствор, в котором осуществлялась седиментация	Обработка частиц в растворе перед проведением эксперимента
1	Исходные частицы оксида меди (I)	Раствор ПЛА в смеси бензола и гексана в соотношении, соответствующем процессу капсулирования	Ультразвуковая обработка (мощность 50 Вт) в течение $60 \pm 10$ с. Перемешивание на магнитной мешалке в течение 10 мин.
2	Капсулированные ПЛА частицы оксида меди (I): $h \sim 125$ нм	Раствор ПЛА в смеси бензола и гексана в соотношении, соответствующем процессу капсулирования	Перемешивание на магнитной мешалке в течение 10 мин.
3	Капсулированные ПЛА частицы оксида меди (I): $h \sim 125$ нм	Раствор ПЛА в смеси бензола и гексана в соотношении, соответствующем процессу капсулирования	Ультразвуковая обработка раствора частиц (мощность 50 Вт, время обработки 10 мин) для удаления оболочки с поверхностей частиц
4	Капсулированные ПЛА частицы оксида меди (I): $h \sim 125$ нм	Бензол	Перемешивание на магнитной мешалке (12 ч) с последующей ультразвуковой обработкой (50 Вт, время обработки 5 мин) для удаления оболочки с поверхностей частиц

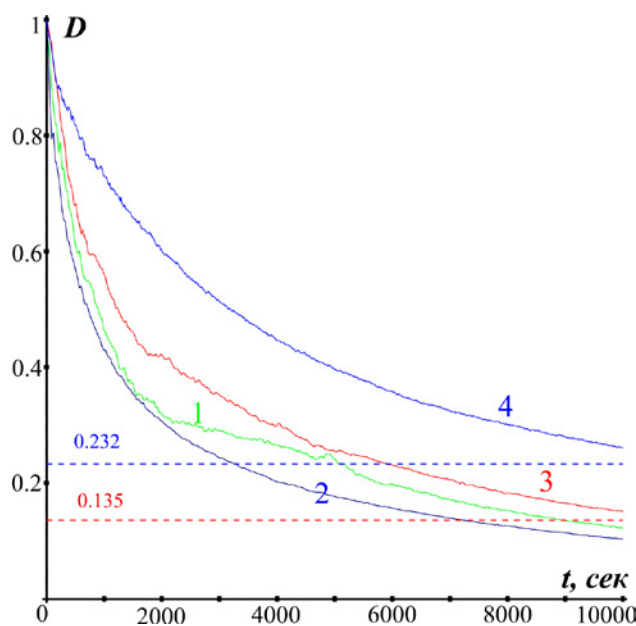
равной вероятностью: кривая осаждения 2 во всем временном промежутке лежит ниже кривой осаждения 1.

Ход кривых седиментации 3 и 4 свидетельствует о том, что после обработки в ультразвуке, а также в растворителе, для ПЛА оболочка с поверхности частиц сходит. Так, для кривой 3 характерно существенное уменьшение размеров осаждаемых частиц и рост равновесного уровня (указано пунктиром на рис. 6) оптической плотности ( $D$ ). Увеличение равновесного уровня оптической плотности свидетельствует о том, что после ультразвукового воздействия оболочка ПЛА разрушается, а ее части, плотность которых существенно меньше плотности дисперсных частиц, приводят к дополнительному увеличению равновесного уровня оптической плотности раствора. Это обуславливает отличие хода кривых седиментации 1 и 3. Ход кривой седиментации 4 свидетельствует о полном растворении оболочки ПЛА. При этом происходит увеличение вязкости жидкой фазы раствора (учтено на рис. 6) и повышение времени седиментации дисперсных частиц. Увеличение вязкости жидкой фазы раствора учитывали по методике, приведенной в работе [32].

Полученные результаты показывают, что рассматриваемый метод капсулирования дисперсных частиц позволяет обеспечить равновероятное формирование полимерной оболочки на частицах оксида меди (I) всех размеров. При этом толщина ( $h$ ) полимерной оболочки не-

равномерна на каждой из частиц. Неравномерность  $h$  определяется, по всей видимости, габитусом исходных частиц. Адгезия оболочки ПЛА к поверхности частиц оксида меди (I) слабая и определяется шероховатостью поверхности частиц оксида меди (I).

Исследование адгезии оболочки ПЛА к полимерной матрице проводилось по сравнению механических характеристик полимерных ком-



**Рис. 6.** Изменение оптической плотности растворов во времени в фотометрических измерениях. Пояснение нумерации кривых приведено в табл. 1

позитов на основе эпоксидной смолы ЭД-20, наполненных капсулированными и не капсулированными частицами. Механические характеристики исследовались для следующих трех образцов: Образец 1 – без наполнителя, образец 2 – наполнен не капсулированными частицами оксида меди (I), образец 3 – наполнен капсулированными частицами оксида меди (I). Концентрация частиц в образцах 2 и 3 составляла  $\sim 0.92 \pm 0.02$  % по массе. Толщина оболочки на поверхностях капсулированных частиц составляла  $\sim 25 \pm 5$  нм. Механические характеристики (твердость по Мартенсу НМс, Н/мм<sup>2</sup>; максимальное напряжение  $\sigma$ , Н/мм<sup>2</sup>; предельная деформация  $\epsilon$ , %) образцов представлены в табл. 2. Количество образцов каждого типа составляло 10 шт. Полученные значения механических характеристик усреднялись. Погрешность измеренных значений механических характеристик составила не более 15 %.

**Таблица 2.** Значения механических характеристик образцов

Тип образца	НМс, Н/мм <sup>2</sup>	$\sigma$ , Н/мм <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %
Образец 1	83.03	73.92	1.53
Образец 2	118.5	80.5	1.43
Образец 3	158.6	86.5	1.01

Повышение средних значений твердости и максимального напряжения, и снижение максимальной деформации для образцов 3 связано со снижением подвижности макромолекул матричного полимера. Это возможно при повышении адгезии капсулированных частиц к матричному полимеру, в отличие от частиц не капсулированных [12, 13]. Следует отметить, что толщина оболочки существенно влияет на механические свойства композиционного полимерного материала. При выборе толщины оболочки полилактида, в данном случае, руководствовались результатами, полученными в работе [12].

#### 4. Заключение

Рассмотренный метод формирования оболочки из полилактида на поверхностях частиц оксида меди (I), основанный на иницировании процесса коацервации полилактида из раствора, позволяет получать оболочку толщиной не более  $\sim 250$  нм. Причиной этого ограничения являются, на наш взгляд, следующие факторы: процесс агломерации и последующей седиментации агрегатов при увеличении концентрации вытесняющего растворителя (гексана) бо-

лее чем на 30 % по объему; уменьшение числа молекул ПЛА в растворе после добавления вытесняющего растворителя в процессе перемешивания. Следует отметить наличие экстремума в зависимости толщины оболочки от температуры раствора, который наблюдается при  $T = 35 \div 38$  °С. Оболочка ПЛА имеет слабую адгезию к поверхностям частицам оксида меди (I) и определяется шероховатостью поверхностей дисперсных частиц. Повышение механических характеристик образцов полимерной композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20, наполненной капсулированными частицами, по сравнению с образцами, наполненными исходными частицами, свидетельствует о повышении адгезии капсулированных частиц к такой полимерной матрице. Таким образом, использование в качестве наполнителя эпоксидной смолы ЭД-20 дисперсных частиц оксида меди (I), капсулированных полилактидом, может позволить не только обеспечить повышенную стойкость к биодеградации таких композитов [33, 34], но и повысить их механические характеристики.

#### 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. Razavi M., Ogunbode E. B., Nyakuma B. B., Razavi M., Yatim J. M., Lawal T. A. Fabrication, characterisation and durability performance of kenaf fibre reinforced epoxy, vinyl and polyester-based polymer composites. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2021; (in press): 1–16. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01832-z>
2. Mohammed M., Chai Y. Y., Doh S. I., Lim K. S. Degradation of glass fiber reinforced polymer (GFRP) material exposed to tropical atmospheric condition. *Key Engineering Materials*. 2021;879: 265–274. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.879.265>
3. Zhang G., Gong C., Gu J., Katayama Y., Someya T., Gu J. D. Biochemical reactions and mechanisms involved in the biodeterioration of stone world cultural heritage under the tropical climate conditions. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2019;143(9): 104723. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.104723>



4. Omazic A., Oreski G., Halwachs M., ... Erceg M. Relation between degradation of polymeric components in crystalline silicon PV module and climatic conditions: A literature review. *Solar energy materials and solar cells*. 2019;192(4): 123–133. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.027>
5. Oliveira M. S., Luz F. S., Monteiro S. N. Research progress of aging effects on fiber-reinforced polymer composites: A brief review. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*. 2021;2021: 505–515. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-65493-1\\_51](https://doi.org/10.1007/978-3-030-65493-1_51)
6. Mulenga T. K., Ude A. U., Vivekanandhan C. Techniques for modelling and optimizing the mechanical properties of natural fiber composites: a review. *Fibers*. 2021;9(1): 6. <https://doi.org/10.3390/fib9010006>
7. Ogbonna V. E., Popoola A. P., Popoola O. M., Adeosun S. O. A review on corrosion, mechanical, and electrical properties of glass fiber-reinforced epoxy composites for high-voltage insulator core rod applications: challenges and recommendations. *Polymer Bulletin*. 2021;8(8): 1–28. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03846-z>
8. Murthy N., Wilson S., Sy J. C. Biodegradation of polymers. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. 2012;9: 547–560. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00240-5>
9. Lim B. K. H., Thian E. S. Biodegradation of polymers in managing plastic waste – A review. *Science of The Total Environment*. 2021;813(3): 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151880>
10. Кондратенко Ю. А., Голубева Н. К., Иванова А. Г., ... Шилова О. А. Улучшение физико-механических свойств покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы. *Журнал прикладной химии*. 2021;94(10-11): 1309–1319. <https://doi.org/10.31857/S0044461821100066>
11. Tang S, Zheng J. Antibacterial activity of Ssilver nanoparticles: structural effects. *Advanced healthcare materials*. 2018;7(13): 1701503(1-10). <https://doi.org/10.1002/adhm.201701503>
12. Akhmadeev A. A., Bogoslov E. A., Danilaev M. P., Klabukov M. A., Kuklin V. A. Influence of the thickness of a polymer shell applied to surfaces of submicron filler particles on the properties of polymer compositions. *Mechanics of Composite Materials*. 2020;56(2): 241–248. <https://doi.org/10.1007/s11029-020-09876-4>
13. Липатов Ю. С. *Физическая химия наполненных полимеров*. М.: Химия; 1977. 304 с.
14. Ахметханов Р. М., Садритдинов А. Р., Захаров В. П., Шуршина А. С., Кулиш Е. И. Изучение вязкоупругих характеристик вторичного полимерного сырья в присутствии природных наполнителей растительного происхождения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 11–17. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2471>
15. Козлов Г. В., Долбин И. В. Перенос механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю в дисперсно-наполненных нанокомпозитах. *Материаловедение*. 2018;8: 23–27. <https://doi.org/10.31044/1684-579X-2018-0-8-23-27>
16. Лавров Н. А., Киемов Ш. Н., Крыжановский В. К. Триботехнические свойства композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров. *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018;10: 14–18. <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2018-0-10-14-18>
17. Bernard A., Chisholm M. H. Synthesis of core-shell (nano) particles involving TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and polylactide. *Polyhedron*. 2012;46(1). 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.07.017>
18. Pfister A., Zhang G., Zareno J., Horwitz A. F., Fraser C. L. Boron polylactide nanoparticles exhibiting fluorescence and phosphorescence in aqueous medium. *ACS nano*. 2008;2(6): 1252–1258. <https://doi.org/10.1021/nl7003525>
19. Chen F., Gao Q., Hong G., Ni J. Synthesis of magnetite core-shell nanoparticles by surface-initiated ring-opening polymerization of L-lactide. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008;320(13): 1921–1927. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.02.132>
20. Pitukmanorom P., Yong T. H., Ying J. Y. Tunable release of proteins with polymer-inorganic nanocomposite microspheres. *Advanced Materials*. 2008;20(18): 3504–3509. <https://doi.org/10.1002/adma.200800930>
21. Lu X., Lv X., Sun Z., Zheng Y. Nanocomposites of poly (L-lactide) and surface-grafted TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Synthesis and characterization. *European Polymer Journal*. 2008;44(8): 2476–2481. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.06.002>
22. Chee S. S., Jawaid M., Sultan M. T. H., Alothman O. Y., Abdullah L. C. Accelerated weathering and soil burial effects on colour, biodegradability and thermal properties of bamboo/kenaf/epoxy hybrid composites. *Polymer Testing*. 2019;79: 106054. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106054>
23. Jagadeesh P., Puttegowda M., Mavinkere Rangappa S., Siengchin S. Influence of nanofillers on biodegradable composites: A comprehensive review. *Polymer Composites*. 2021;42(11): 5691–5711. <https://doi.org/10.1002/pc.26291>
24. Hussien S. M. R. H., Sakhabutdinov A., Anfingentov V., Danilaev M., Kuklin V., Morozov O. Mathematical model for measuring the concentration of nanoparticles in a liquid during sedimentation. *Karbala International Journal of Modern Science*. 2021;7(2): 160–167. <https://doi.org/10.33640/2405-609X.2973>
25. Danilaev M. P., Drobyshev S. V., Klabukov M. A., Kuklin V. A., Mironova D. A. Formation of a polymer shell of a given thickness on surfaces of submicronic particles. *Nanobiotechnology Reports*. 2021;16(2):

162–166. <https://doi.org/10.1134/S263516762102004X>

26. Bogomolova O. Y., Biktagirova I. R., Danilaev M. P., Klabukov M. A., Polsky Y. E., Pillai S., Tsentsevitsky A. A. Effect of adhesion between submicron filler particles and a polymeric matrix on the structure and mechanical properties of epoxy-resin-based compositions. *Mechanics of Composite Materials*. 2017;53(1): 117–122. <https://doi.org/10.1007/s11029-017-9645-0>

27. Данилаев Д. П., Данилаев М. П., Дорогов Н. В. Эффективность процесса капсулирования в многофазных газовых потоках. *Научно-технический вестник Поволжья*. 2015;(3): 34–37. Режим доступа: [https://elibrary.ru/download/elibrary\\_23930402\\_24136330.pdf](https://elibrary.ru/download/elibrary_23930402_24136330.pdf)

28. Pinto D., Bernardo L., Amaro A., Lopes S. Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement—a review. *Construction and Building Materials*. 2015;95: 506–524. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.124>

29. Goyat M. S., Hooda A., Gupta T. K., Kumar K., Halder S., Ghosh P. K., Dehiya B. S. Role of non-functionalized oxide nanoparticles on mechanical properties and toughening mechanisms of epoxy nanocomposites. *Ceramics International*. 2021;47(16): 22316–22344. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.083>

30. Nampoothiri K. M., Nair N. R., John R. P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*. 2010;101(22): 8493–8501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>

31. Журавлев Р. А., Тамова М. Ю., Агафонова Е. В. Устройство для производства капсулированных продуктов. Патент РФ: 2665487. Опубл. 30.08.2018, бюл. № 25.

32. Wang C., Sun C. Liu Q. Formation, breakage, and re-growth of quartz flocs generated by non-ionic high molecular weight polyacrylamide. *Minerals Engineering*. 2020;157: 106546(1–12). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106546>

33. Kumar A. P., Depan D., Tomer N. S., Singh R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—trends and future perspectives. *Progress in polymer science*. 2009;34(6): 479–515. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002>

34. Allsopp D., Seal K., Gaylarde J. Ch. *Introduction to biodeterioration*. 2nd edn. Cambridge University Press; 2006. p. 252.

## Информация об авторах

Данилаев Максим Петрович, д. т. н., профессор кафедры электронных и квантовых средств передачи информации, заведующий межвузовской междисциплинарной лабораторией, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева–КАИ (Казань, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7733-9200>  
danilaev@mail.ru

Дорогов Николай Васильевич, старший преподаватель кафедры радиотехники и мультимедийных технологий, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева–КАИ (Казань, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6750-6629>  
NVDorogov@kai.ru

Дробышев Сергей Викторович, ведущий инженер центра коллективного пользования «Прикладные нанотехнологии», Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ (Казань, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1655-4492>  
warlordik\_009@mail.ru

Карандашов Сергей Алексеевич, ведущий инженер межвузовской междисциплинарной лаборатории, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ (Казань, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7608-6531>  
seregak2005@yandex.ru

Клабуков Михаил Александрович, заведующий лабораторией материаловедения и сварки, кафедры материаловедения, сварки и производственной безопасности, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева–КАИ (Казань, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9812-7725>  
klabukov.misha@mail.ru

Куклин Владимир Александрович, к. ф.-м. н., ведущий инженер, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева–КАИ, Казанский федеральный университет, институт физики (Казань, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0000-0003-4254-5837>  
iamkvova@gmail.com

Поступила в редакцию 08.06.2022; одобрена после рецензирования 22.09.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.622, 546.052

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10646>

## Процессы синтеза дисперсных порошков CoZn ферритов для микроволнового поглощения

Д. В. Ивашенко<sup>1✉</sup>, Д. А. Урбанович<sup>1</sup>, И. Ю. Полын<sup>1</sup>, М. В. Бушинский<sup>2</sup>, А. В. Труханов<sup>2</sup>,  
В. В. Паньков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости, 4, Минск 220030, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук  
Беларуси по материаловедению»  
ул. П. Бровки, 19, Минск 220072, Республика Беларусь

### Аннотация

Важной задачей химического материаловедения является получение материалов с заданными параметрами и обоснованное предсказание их свойств. Современной актуальной задачей является разработка перспективных поглощающих покрытий на основе дисперсных магнитных материалов. С целью более эффективного использования дисперсных порошков кобальт цинкового феррита для наполнителей поглощения микроволнового излучения исследовано изменение их магнитных свойств и морфологии в зависимости от условий синтеза золь-гель методом.

В настоящем исследовании были синтезированы порошки ферритов состава  $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  с различной степенью дисперсности золь-гель методом. Образцы характеризовались рентгеновской дифрактометрией, микроструктура и морфология наночастиц была изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии определяли соотношение концентрации атомов металлов в порошках ферритов и особенности их распределения на поверхности частиц. Посредством магнитометрии проводилось исследование удельной намагниченности насыщения и коэрцитивной силы.

Показано, что основным фактором, влияющим на не очень высокие значения намагниченности насыщения наночастиц феррита кобальта, является образование «магнитомёртвого» слоя на их поверхности, возникающего за счёт ряда факторов: неколлинеарной ориентацией спинов, разупорядоченности катионов, дефектности, аморфного состояния, отличия состава из-за незавершенности процессов взаимной диффузии катионов и процессов образования шпинельной структуры, протекающих в ходе синтеза.

Найдены пути уменьшения доли поверхностного магнитонеактивного слоя за счёт управления параметрами золь-гель синтеза с целью поиска эффективных методов получения порошков ферритов с повышенной намагниченностью, степенью кристалличности, с промежуточным размером частиц, соответственно, между суперпарамагнитным и многодоменным состояниями. Такие материалы имеют перспективу применения в качестве наполнителей для покрытий, поглощающих микроволновое излучение.

**Ключевые слова:** феррит кобальта-цинка, микроволновое поглощение, золь-гель синтез, наночастицы

**Для цитирования:** Ивашенко Д. В., Урбанович Д. А., Полын И. Ю., Бушинский М. В., Труханов А. В., Паньков В. В. Процессы синтеза дисперсных порошков CoZn ферритов для микроволнового поглощения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 37–46. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10646>

**For citation:** Ivashenko D. V., Urbanovich D. A., Polyn I. U., Bushinsky M. V., Trukhanov A. V., Pankov V. V. Synthesising dispersed powders of CoZn ferrites for microwave absorption. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 37–46. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10646>

✉ Ивашенко Дмитрий Владимирович, e-mail: [ivashenkodm@gmail.com](mailto:ivashenkodm@gmail.com)

© Ивашенко Д. В., Урбанович Д. А., Полын И. Ю., Бушинский М. В., Труханов А. В., Паньков В. В., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.



## 1. Введение

Помимо многих отраслей промышленности ферриты активно используются в качестве материалов для поглощения микроволнового излучения. При этом в последнее время производители начали уделять внимание наноразмерным порошкам, которые уже применяются в биомедицинской диагностике и медицине [1, 2]. Однако нужно понимать, что использование высокодисперсных магнитных частиц в качестве, например, поглотителей электромагнитного излучения или электронных компонентов для создания магнитных полей может быть сопряжено с определенной трудностью. Она заключается в том, что в случае применения такого рода частиц значения намагниченности насыщения наноразмерных магнитных материалов зачастую оказываются ниже, чем в случае объемных образцов [3, 4]. Такое снижение намагниченности ферритов при переходе к наноразмерному состоянию объясняется нарушением магнитного порядка в приповерхностном слое их частиц. Здесь магнитные моменты магнитоактивных атомов проявляют состояние спинового стекла [5, 6]. Величина же таких поверхностных слоев с неколлинеарным расположением спинов, рассчитанная по результатам измерения зависимости удельной намагниченности насыщения от удельной площади поверхности порошков, оказывается равной 1–2 нм [7]. Существование такого слоя, который называют «магнитомертвым», и является причиной снижения намагниченности. При этом намагниченность становится меньшей, чем для объемного аналога данного материала, поскольку уже значительная доля всех составляющих наночастицу атомов находится в приповерхностном слое. Более того, распространение магнитонеактивного слоя на всю частицу по мере снижения ее размера придает ей суперпарамагнитные свойства [8]. Магнитный момент таких частиц может случайным образом менять направление под влиянием температуры, а при отсутствии внешнего магнитного поля средняя намагниченность суперпарамагнитных частиц становится равной нулю. Естественно, уменьшение намагниченности должно сказаться и на потребительских свойствах материала [9, 10]. Так, например, на сегодняшний день суперпарамагнетизм, который наблюдается в наночастицах выше температуры блокировки, это одно из основных препятствий на пути к созданию высокоплотных магнитных устройств памяти информации [11, 12].

В настоящем исследовании были синтезированы порошки ферритов состава  $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  с различной степенью дисперсности золь-гель методом. Фиксированное соотношение кобальт-цинкового феррита со структурой шпинели было взято, исходя из того, что данный состав обладает наибольшей удельной намагниченностью насыщения [13, 14]. Выбор золь-гель метода обусловлен его широкими возможностями управления микроструктурой порошков ферритов в процессе синтеза [15–18].

Целью настоящей работы является разработка управляющих параметров золь-гель синтеза для поиска эффективных методов получения порошков ферритов с повышенной намагниченностью, степенью кристалличности, с промежуточным размером частиц, соответственно между суперпарамагнитным и многодоменным состояниями, что позволит успешно применять такой материал в качестве наполнителей для покрытий, поглощающих микроволновое излучение.

## 2. Экспериментальная часть

Для получения кобальт-цинкового феррита состава  $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  формировали золь, образованный перемешиванием раствора лимонной кислоты и раствора нитратов металлов. Квалификация всех исходных реагентов – чистые для анализа. Раствор нитратов металлов получали растворением в дистиллированной воде нитрата кобальта шестиводного  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , нитрата цинка шестиводного  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , нитрата железа (III) девятиводного  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в стехиометрическом соотношении ионов металлов  $\text{Co}:\text{Zn}:\text{Fe} = 0.65:0.35:2.0$  с суммарной концентрацией  $C(\text{Me}) = 0.3$  моль/дм<sup>3</sup>. Водный раствор лимонной кислоты с концентрацией  $C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 0.9$  моль/дм<sup>3</sup> получали растворением в дистиллированной воде лимонной кислоты моногидрата  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Формирование золя – коллоидного раствора происходило добавлением раствора лимонной кислоты в раствор нитратов металлов при интенсивном перемешивании в течение 4 ч. Добавлением 25%-го раствора аммиака получали нейтральную смесь pH = 7. Нагреванием при 90 °С на плитке золь переводили в гель, который образуется за счёт значительно увеличения объемной концентрации дисперсной фазы. Последующая термическая обработка (при 90 °С) заканчивалась получением стеклообразного геля, который нагревался при 450 °С в течение 5 часов для удаления следов углерода. Синтезированный порошок промывали дистил-

лированной водой и сушили на воздухе. На последнем этапе проводили термообработку порошка путём нагревания до температур: 500, 700, 900, 1150 °C в течении 2 часов.

Образцы характеризовались несколькими физико-химическими методами.

Рентгеновские дифрактограммы порошкообразных образцов записывали на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием  $\text{CoK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.178896$  нм) и Ni-монохроматора. Сканирование вели в интервале углов  $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ .

Микроструктура и морфология наночастиц была изучена методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа LEO 1455 VP. Для этого суспензию порошков в виде тонкого слоя наносили на ситалловые пластины. Одновременно методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-анализ) определяли соотношение концентрации атомов металлов в порошках ферритов и особенности их распределения на поверхности частиц.

Исследование таких магнитных характеристик, как удельная намагниченность насыщения и коэрцитивная сила, проводили с помощью Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd.

По уширению дифракционных отражений методом Шеррера были вычислены размеры ОКР, позволяющие оценить размер кристаллитов полученного феррита.

Для расчёта по методу Шеррера пользуются следующим выражением:

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} \Rightarrow \cos\theta = \frac{K\lambda}{D\beta}, \quad (1)$$

где  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте, рад;  $D$  – размер ОКР, нм;  $K$  – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера),  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;  $\theta$  – угол дифракции, рад.

Коэффициент  $K$  в зависимости от формы частиц может принимать различные значения. Для сферических частиц  $K$  обычно принимают равным 0.9, а для кристаллитов кубической формы постоянная Шеррера может быть рассчитана для каждого рефлекса по следующей формуле:

$$K = \frac{6|h|^3}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} (6h^2 - 2|hk| + |kl| - 2|hl|)}, \quad (2)$$

где  $h, k, l$  – индексы Миллера.

Параметр решетки  $a$  для кубической ячейки определяется с использованием соотношения:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (3)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние.

Кратчайшее расстояние между магнитными ионами в тетраэдрических (А) и октаэдрических (В) узлах решетки с учетом постоянной решетки, именуемое как длина прыжка, рассчитывали с помощью следующих соотношений [19]:

$$L_A = \frac{a\sqrt{3}}{4}, \quad (4)$$

$$L_B = \frac{a\sqrt{2}}{4}. \quad (5)$$

Теоретическую рентгенографическую плотность можно оценить по рентгенограммам с использованием соотношения [19] с учетом того, что в структуре шпинели каждая элементарная ячейка состоит из восьми формульных единиц,

$$N = \sum \frac{8M}{N_A \cdot a^3}, \quad (6)$$

где  $M$  – молекулярная масса феррита,  $N_A$  – постоянная Авагадро,  $a^3$  – объем элементарной кубической ячейки.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы порошков  $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , отожженных при различных температурах. Установлено, что для золь-гель метода фаза со структурой шпинели образуется сразу после синтеза без дополнительной термообработки. Установлено, что полноценные железо-цитратные комплексы образуются при большем соотношении лимонной кислоты (2:1), а состав комплексов будет сильно зависеть от pH раствора. Лимонная кислота в этом случае используется в качестве хелатирующего агента.

Дифракционные пики фазы кубической шпинели индексируются как кристаллические плоскости: (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) и (440), что соответствует гранцентрированной кубической кристаллической структуре (JCPDS 22-1086) с пространственной группой  $Fd-3m$ . Интенсивные острые рефлексы отожженного при 900 °C образца показывают, что наночастицы  $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  уже хорошо закристаллизованы при данной температуре. Средний размер кристаллитов полученных дисперсных порошков, рассчитанный по уравнению Шеррера, приведен в табл. 1. Установлено, что с увеличением температуры термообработки растет степень совер-

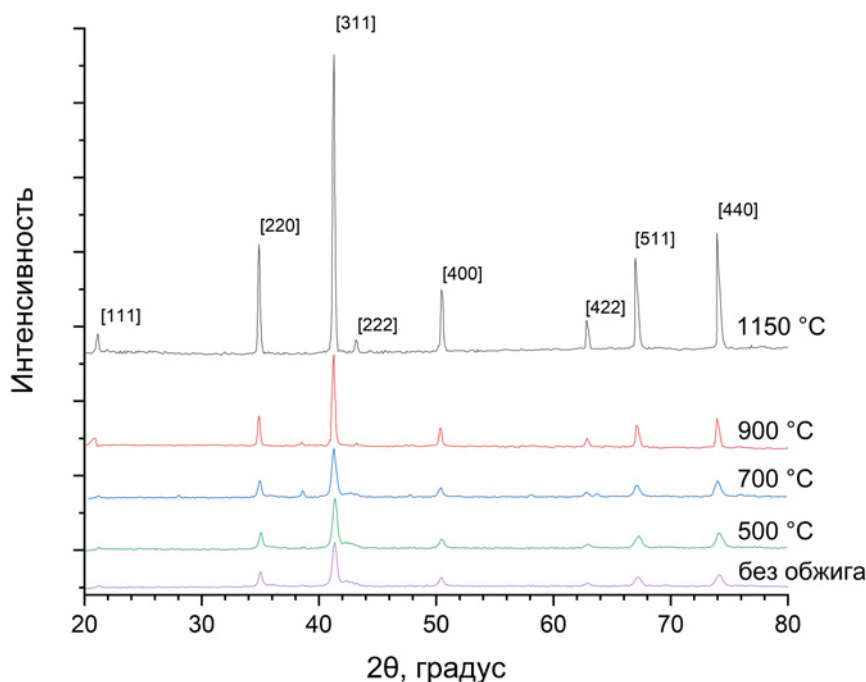


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы полученных порошков

Таблица 1. Результаты расчетов размеров кристаллитов и наблюдаемый размер

Температура обжига, °C	Размер кристаллитов по среднему пику, нм	Размер кристаллитов по рефлексу (311), нм	Размер частиц (СЭМ), нм
0	20.8	20.6	–
500	20.6	21.0	40
700	23.5	21.3	80
900	63.8	59.4	150
1150	77.0	89.1	900

шенства структуры, кристалличность продукта, а также размер частиц. В этом случае имеет место не только рост интенсивности характерных рентгеновских рефлексов шпинели, но и снижается их уширение для температурного диапазона термообработки 200–500 °C. Это также свидетельствует об увеличении размеров кристаллитов, уменьшении степени их дефектности, снижении неоднородностей состава, увеличении степени кристалличности. Например, средний размер кристаллитов для CoZn феррита полученного золь-гель методом изменяется от 20 до 77 нм в случае их термообработки при 500 и 1150 °C. В ряде исследований такой рост кристаллитов с повышением интенсивности термообработки связывают с проявлением так называемого эффекта

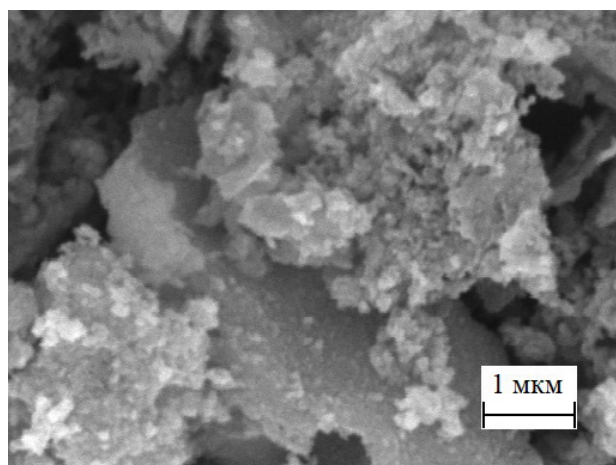
созревания Оствальда [20, 21]. Анализ рентгенограмм показал, что по мере снижения температуры обжига после синтеза увеличивается фон спектра, его базовая линия поднимается, что означает уход от полной кристаллизации частиц и указывает на увеличение доли аморфной фазы рядом с кристаллическим материалом. Конечно, данный эффект будет отрицательно влиять на такие магнитные свойства образцов, как, например, удельная намагниченность насыщения [22]. Установлено, что постоянные решетки данных образцов варьируются от 8.401 до 8.420 Å. Их расчет был сделан для кубической фазы шпинели. Полученные значения длины прыжка и длины связи для тетраэдрических (А) и октаэдрических (В) узлов решетки исследованных образцов сведены в табл. 2. Следует отметить наблюдаемую тенденцию к уменьшению рентгенографической плотности для полученной серии образцов. Это можно объяснить протекающими процессами перераспределения катионов в подрешетках и изменением степени кристалличности.

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения порошков, прошедших термообработку при различных температурах. Особенности микроструктуры изображений показывают, что порошки при низких температурах отжига состоят из дисперсных агрегированных и агломерированных частиц примерно сферической формы. По мере того как температура отжига увеличивается, мы

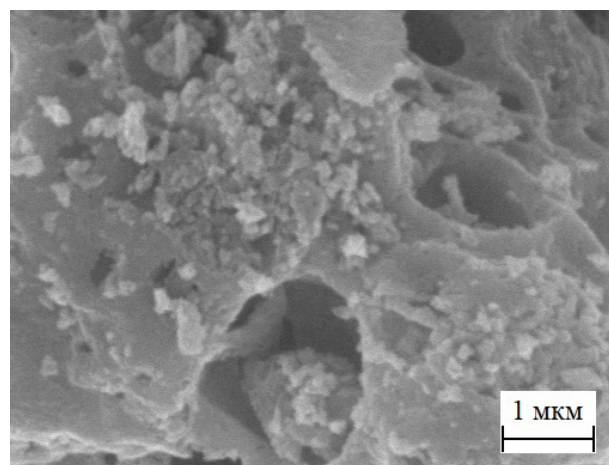


**Таблица 2.** Результаты расчетов параметров кристаллической решетки

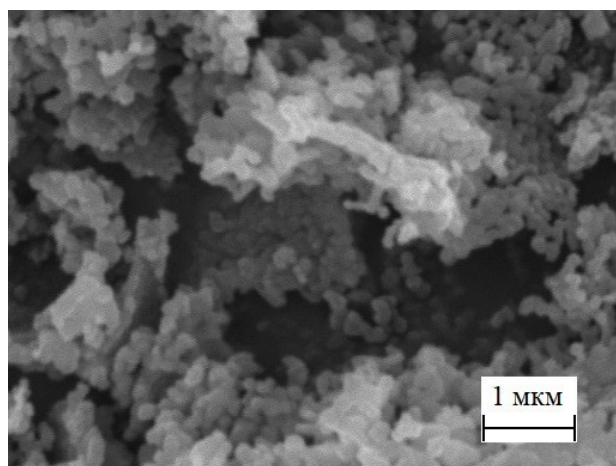
Температура обжига, °С	Постоянная решетки $a$ , Å	Длина прыжка в тетраэдрических узлах решетки, Å	Длина прыжка в октаэдрических узлах решетки, Å	Рентгенографическая плотность, г/см <sup>3</sup>
0	8.401	3.64	2.97	5.30
500	8.401	3.64	2.97	5.30
700	8.412	3.64	2.97	5.29
900	8.416	3.64	2.98	5.28
1150	8.420	3.65	2.98	5.27



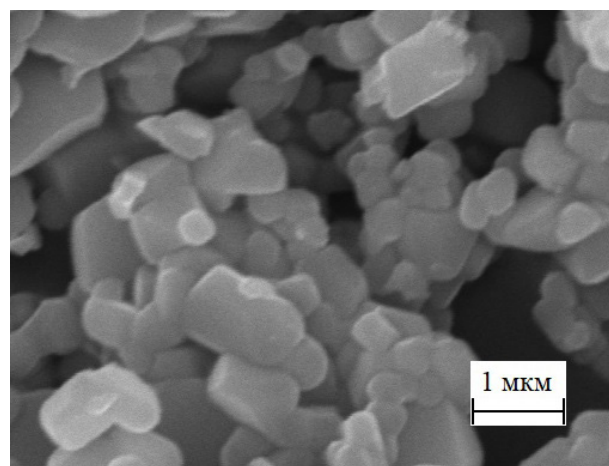
а



б



в



г

**Рис. 2.** СЭМ-изображения порошков CoZn феррита обожженных при 500 °С (а), 700 °С (б), 900 °С (в), 1150 °С (г)

наблюдаем постепенный переход от мелких частиц до образования крупных уже чуть ограниченных и агломерированных частиц. Такая агломерация частиц может быть вызвана их магнитодипольным взаимодействием, уменьшающимся с увеличением температуры обжига по мере увеличения размеров частиц. После обжига порошков при 900 °С на их фото отчетливо видно увеличение размера частиц с образованием эл-

липсоидной формой. Повышение температуры термообработки до 1150 °С приводит к резкому увеличению размеров частиц до 1 мкм. При этом наблюдается начало кристаллизации образцов с тетраэдрической огранкой. Предположительно, такой рост частиц происходит по механизму созревания Оствальда. [20, 21].

Так как кристаллиты имеют средний размер около 30 нм, то частицы, обожжённые при вы-

соких температурах, включают в себя несколько отдельных кристаллитов. Число кристаллитов на одну частицу уменьшается при низких температурах обжига, доходя до единицы. Образцы, отожженные при более низких температурах, имеют морфологию неправильной формы и агломерированы.

Для определения соотношения ионов металлов синтезированного CoZn феррита был проведен анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на образце, обожженном при 700 °С. Установлено, что количество железа, кобальта, цинка и кислорода соответствует формуле  $\text{Co}_{0.64}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.01}\text{O}_4$ , что отвечает целевому составу.

Для определения магнитных свойств порошков были изучены полевые зависимости удельной намагниченности в магнитном поле  $H = \pm 4$  Тл. Кривые намагничивания, представленные на рис. 3, указывают на существование магнитного порядка в рассматриваемых образцах. По изменению удельной намагниченности частиц Co-Zn феррита от напряженности внешнего магнитного поля можно заметить, что кривые намагниченности для температур обжига 900 и 1150 °С доходят до области насыщения для значений напряженности магнитного поля больше 3 Тл. Это может означать, что тип магнитного порядка в данном случае близок к ферримагнитному. Установлено, что наклон полученных кривых и намагниченность насыщения

существенно увеличиваются по мере роста температуры обжига, что можно интерпретировать как свидетельство существенного снижения величины магнитоинертного слоя на поверхности наночастиц. Кроме явления, связанного с неколлинеарной ориентацией спинов, этот слой может иметь состав, отличающийся от ядра частицы из-за незавершенности процессов взаимной диффузии катионов в ходе синтеза шпинели. Можно предполагать, как вариант, существование в данном слое и разупорядоченности катионов, а также дефектность. Также нельзя забывать о возможной незавершенности процессов образования шпинельной структуры. На это указывают широкие рефлексы шпинельной фазы на рентгеновских дифрактограммах, свидетельствующие о существовании разных составов материала с различными для них значениями постоянной решеток. Вполне возможно и существование аморфного материала на определенных стадиях синтеза в данном поверхностном слое.

Несмотря на то, что, как было установлено для золь-гель метода синтеза, с увеличением температуры обжига удельная намагниченность CoZn ферритов растет, все же она не достигает значений, характерных для массивных образцов, и тем более для монокристаллов ( $\sim 98 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ ) для  $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  [23]. Это явление также объясняется существованием магнитоинертного поверхностного слоя на наночастицах, ибо снижение его доли с ростом температуры обжига и

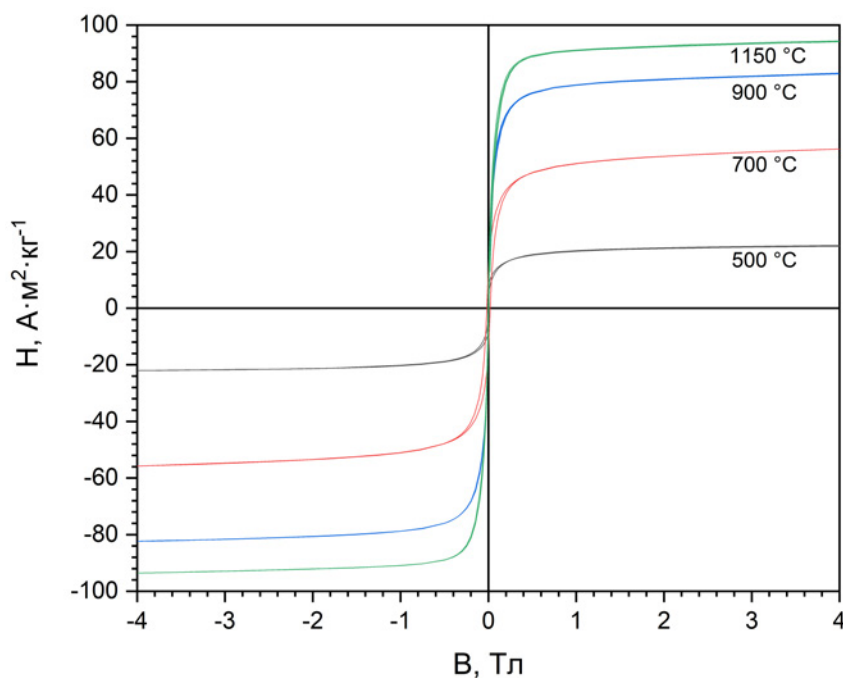


Рис. 3. Кривые намагничивания для обожженных порошков CoZn феррита

уменьшением площади поверхности нанопорошков при термообработке существенно увеличивает величину намагниченности насыщенного высокодисперсного материала.

Как было показано, снижении размера наночастиц до единиц нанометров приводит к переходу их в суперпарамагнитное состояние за счет расширения магнитомертвого слоя на всю частицу. Такой критический размер наночастиц при переходе в суперпарамагнитное состояние для феррита кобальта по литературным источникам находится в диапазоне менее 10 нм [24]. При этом существует еще и критический размер, ниже которого частицы становятся однодоменными. Если ферромагнитная частица обладает доменной структурой, то есть является многодоменной, процесс её перемагничивания происходит в основном посредством смещения доменных границ. В этом случае значения коэрцитивности невелики и увеличиваются при уменьшении размера частиц. Коэрцитивная сила будет максимальной, когда частицы становятся однодоменными. Увеличение  $H_C$  при переходе к однодоменности связано с изменением механизма перемагничивания – переходом от смещения доменных границ к когерентному вращению магнитного момента частицы [25]. В нашем случае коэрцитивная сила для порошков, обожженных при 900 °С, составляла 2.228 кА·м<sup>-1</sup>, а для 1150 °С – 3.167 кА·м<sup>-1</sup>.

После перехода от многодоменного состояния к однодоменному в ходе дальнейшего уменьшения размера наночастиц начинает проявляться явление суперпарамагнетизма. Так, для феррита кобальта этот критический размер перехода частиц к однодоменности соответствует величине чуть меньше 50 нм [26]. Таким образом, при снижении диаметра частиц в диапазоне от 50 до 10 нм доля суперпарамагнетизма для нанопорошков феррита кобальта увеличивается. Имеет место так называемый процесс их блокировки [27]. Основной причиной, почему энергетически более выгодным становится однодоменное состояние, является тот факт, что при уменьшении размеров частиц доля поверхностной энергии на границах доменов возрастает, и она становится большей, чем объемная энергия образца. [25]. При дальнейшем уменьшении размера частиц, которые находятся в однодоменном состоянии,  $H_C$  уменьшается. Это объясняется влиянием тепловых флуктуаций на величину магнитной анизотропии, которая в свою очередь связана с коэрцитивной силой. Явление суперпарамагнетизма

возникает в поверхностном слое наночастицы, когда энергетический барьер магнитной анизотропии в этом месте преодолевается за счет термоактивации, что приводит к флуктуациям намагниченности в поверхностном слое [28]. В суперпарамагнитном состоянии остаточная намагниченность  $M_r$  и  $H_C$  равны нулю [29].

Для случая кобальт-цинкового феррита, полученного золь-гель методом, нами показано, что последовавшие за синтезом термообработка изменяет размер кристаллитов от 20 до 77 нм. При этом размер частиц изменяется от 40 до 950 нм. Учитывая, что критический порог однодоменности составляет 50 нм, анализируемые частицы кобальт-цинкового феррита с размерами ниже 50 нм будут обладать некоторой долей суперпарамагнетизма. Установлено, что это относится к температурам обжига ниже 700 °С.

Как ранее отмечалось, наиболее высокие значения коэрцитивной силы соответствуют границе перехода от многодоменности к однодоменным частицам, и далее, с уменьшением размеров, в области появления супермагнетизма или зоне блокировки коэрцитивная сила снижается, обращаясь в ноль для полностью суперпарамагнитных частиц. То есть в последнем случае теряется гистерезис. Так оказалось, что для температур обжига 500 и 700 °С величина коэрцитивной силы наших порошков была 2.992 кА·м<sup>-1</sup> и 15.199 кА·м<sup>-1</sup> соответственно.

Для низких температур обжига и небольших размеров кристаллитов можно свидетельствовать о существенном суперпарамагнитном поведении таких образцов при комнатной температуре, на что указывает наличие аномально большого значения коэрцитивной силы для порошка, обожженного при 700 °С (табл. 3). Это можно объяснить тем, что полученные материалы находятся на границе между мульти- и однодоменным состоянием, в котором коэрцитивная сила достигает максимальных значений. Для высоких температур обжига, где размер частиц

**Таблица 3.** Магнитные свойства полученных порошков

Температура обжига, °С	Намагниченность насыщения, А·м <sup>2</sup> ·кг <sup>-1</sup>	Коэрцитивная сила, кА·м <sup>-1</sup>
500	21.8	2.992
700	56.1	15.199
900	83.0	2.228
1150	94.1	3.167



больше, на кривых гистерезиса наблюдается заметная коэрцитивность, что указывает на присутствие лишь незначительной доли суперпарамагнетизма. В этом случае в суперпарамагнитное состояние переходит незначительная доля частиц с размерами ниже критического, что будет иметь важное значение для получения материалов чувствительных к микроволновому излучению.

Для полученных порошков Co-Zn феррита удельная намагниченность в поле 4 Тл для температур обжига 900 и 1150 °С была выше  $80 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ . Размер частиц составлял 150 и 950 нм соответственного. Иная ситуация наблюдалась, когда размер частиц порошков был существенно меньшим, и, следовательно, они обладали большим отношением поверхности к объему. В таком случае ряд эффектов, например, разорванные связи между атомами на поверхности, создающие разупорядоченность в ориентации спинов, снижают координацию поверхностных атомов и приводят, за счет увеличения поверхностной анизотропии, к уменьшению намагниченности. Так, было показано, что для частиц Co-Zn феррита со средним размером 40 нм удельная намагниченность насыщения составляет  $21.8 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ , а для частиц того же состава с размером 80 нм удельная намагниченность насыщения составила  $56.1 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ .

#### 4. Заключение

Таким образом, было установлено, что именно для высокодисперсных частиц, у которых на поверхности изменяется магнитный порядок и кристаллическая структура, образуется магнитонеактивный слой. Этот слой может занимать даже до 50 % их объема. [30]. Конечно, рассмотренные явления должны отрицательно сказаться на величине намагниченности наночастиц. Учитывая описанные обстоятельства, при разработке дисперсных частиц, которые могли бы являться объектами для создания наполнителей в устройствах взаимодействия с микроволновым излучением, можно рекомендовать соблюдать баланс в достижении высоких магнитных характеристик и сохранении приемлемой дисперсности частиц. Если исходить с позиций золь-гель синтеза, то полученные нами зависимости магнитных свойств и степени дисперсности от температур термообработки синтезированных порошков позволяют выбрать такие подходящие условия. На основании этой зависимости был предложен материал для поглощения ми-

кроволнового излучения на основе дисперсного порошка CoZn феррита, прошедшего термообработку при 900 °С после золь-гель синтеза.

#### 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. Houbi A., Aldashevich Z. A., Atassi Y., Telmanova Z. B., Saule M., Kubanych K. Microwave absorbing properties of ferrites and their composites: A review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2021;529: 167839. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167839>
2. Yin P., Zhang L., Feng X., Wang J., Dai J., Tang Y. Recent progress in ferrite microwave absorbing composites. *Integrated Ferroelectrics*. 2020;211(1): 82–101. <https://doi.org/10.1080/10584587.2020.1803677>
3. Kodama R. H., Berkowitz A. E., McNiff Jr E. J., Foner S. Surface spin disorder in ferrite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 1997;81(8): 5552–5557. <https://doi.org/10.1063/1.364659>
4. Thakur P., Taneja S., Chahar D., Ravelo B., Thakur A. Recent advances on synthesis, characterization and high frequency applications of Ni-Zn ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2021;530: 167925. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167925>
5. Martinez B., Obradors X., Balcells L., Rouanet A., Monty C.. Low temperature surface spin-glass transition in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles. *Physical Review Letters*. 1998;80(1): 181. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.181>
6. Leite E. S., Coaquira J. A., Viali W. R., Sartorato P. P., De Almeida R. L., Morais P. C., Malik S. K. Spin-glass-like characteristics of extremely small  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*. 2010;200(7): 072060. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/200/7/072060>
7. El-Sayed H. M., Ali I. A., Azzam A., Sattar A. A. Influence of the magnetic dead layer thickness of Mg-Zn ferrites nanoparticle on their magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;424: 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.049>
8. Khah F. M., Arab A., Kiani E. The effect of thickness of the dead layer on the magnetization of  $\text{Ni}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite nanopowders and determination of optimal permeability. *Journal of Supercon-*

- ductivity and Novel Magnetism. 2021;34: 2699–708. <https://doi.org/10.1007/s10948-021-05976-x>
9. Singh J. P., Dixit G., Srivastava R. C., Agrawal H. M., Reddy V. R., Gupta A. Observation of bulk like magnetic ordering below the blocking temperature in nanosized zinc ferrite. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2012;324(16): 2553–2559. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.03.045>
10. Meidanchi A., Ansari H. Copper spinel ferrite superparamagnetic nanoparticles as a novel radiotherapy enhancer effect in cancer treatment. *Journal of Cluster Science*. 2021;32: 657–663. <https://doi.org/10.1007/s10876-020-01832-5>
11. Sharma R., Thakur P., Sharma P., Sharma V. Ferrimagnetic Ni<sup>2+</sup> doped Mg-Zn spinel ferrite nanoparticles for high density information storage. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;704: 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.021>
12. Harasawa T., Suzuki R., Shimizu O., Olcer S., Eleftheriou E. Barium-ferrite particulate media for high-recording-density tape storage systems. *IEEE transactions on magnetics*. 2010;46(6): 1894–1897. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2010.2042286>
13. Nasrin S., Hoque S. M., Chowdhury F. U., Hossein M. M. Influence of Zn substitution on the structural and magnetic properties of Co<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-ferrites. *IOSR Journal of Applied Physics*. 2014;6(2): 58–65. <https://doi.org/10.9790/4861-06235865>
14. Vinosha P. A., Manikandan A., Ceicilia A. S., Dinesh A., Nirmala G. F., Preetha A. C., Slimani Y., Almessiere M. A., Baykal A., Xavier B. Review on recent advances of zinc substituted cobalt ferrite nanoparticles: Synthesis characterization and diverse applications. *Ceramics International*. 2021;47(8): 10512–10535. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.289>
15. Kaur P., Chawla S. K., Meena S. S., Yusuf S. M., Pubby K., Narang S. B. Modulation of physico-chemical, magnetic, microwave and electromagnetic properties of nanocrystalline strontium hexaferrite by Co-Zr doping synthesized using citrate precursor sol-gel method. *Ceramics International*. 2017;43(1): 590–598. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.199>
16. Sajjia M., Oubaha M., Hasanuzzaman M., Olabi A. G. Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel process. *Ceramics International*. 2014;40(1): 1147–1154. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.116>
17. Sutka A., Mezinskas G. Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. *Frontiers of Materials Science*. 2012;6(2): 128–141. <https://doi.org/10.1007/s11706-012-0167-3>
18. Ashour A. H., El-Batal A. I., Maksoud M. A., El-Sayyad G. S., Labib S. H., Abdeltwab E., El-Okr M. M. Antimicrobial activity of metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by sol-gel technique. *Particuology*. 2018;40: 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.12.001>
19. Karimi Z., Mohammadifar Y., Shokrollahi H., Asl S. K., Yousefi G., Karimi L. Magnetic and structural properties of nano sized Dy-doped cobalt ferrite synthesized by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014;361: 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.01.016>
20. Shahbahrami B., Rabiee S. M., Shidpour R., Salimi-Kenari H. Influence of calcination parameters on the microstructure, magnetic and hyperthermia properties of Zn-Co ferrite nanoparticles. *Journal of Electroceramics*. 2022;48: 157–168. <https://doi.org/10.1007/s10832-022-00281-y>
21. Sakurai S., Nishino H, Futaba DN, Yasuda S, Yamada T, Maigne A, Matsuo Y, Nakamura E, Yumura M., Hata K. Role of subsurface diffusion and Ostwald ripening in catalyst formation for single-walled carbon nanotube forest growth. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134(4): 2148–2153. <https://doi.org/10.1021/ja208706c>
22. Rafeeq S. N., Ismail M. M., Sulaiman J. M. Magnetic and dielectric properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized using sol-gel method. *Journal of Magnetism*. 2017;22(3): 406–413. <https://doi.org/10.4283/JMAG.2017.22.3.406>
23. Таблицы физических величин / под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат; 1976. 1006 с.
24. Karaagac O., Yildiz B. B., Köçkar H. The influence of synthesis parameters on one-step synthesized superparamagnetic cobalt ferrite nanoparticles with high saturation magnetization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019;473: 262–267. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.063>
25. Фролов Г. И., Бачина О. И., Завьялова М. М., Равочкин С. И. Магнитные свойства наночастиц 3d-металлов. Журнал технической физики. 2008;78(8): 101–106. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20323558>
26. Chinnasamy C. N., Jeyadevan B., Shinoda K., Tohji K., Djayaprawira D. J., Takahashi M., Josephus R. J., Narayanasamy A. Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 2003;83(14): 2862–2864. <https://doi.org/10.1063/1.1616655>
27. Rao K. S., Nayakulu S. R., Varma M. C., Choudary G. S., Rao K. H. Controlled phase evolution and the occurrence of single domain CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by PVA assisted sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018;451: 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.069>
28. Khader S. A., Sankarappa T. Dielectric, magnetic and ferroelectric studies in (x)Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + (1-x)BaTiO<sub>3</sub> magnetoelectric nano-composites. *Ma-*

*terials Today: Proceedings*. 2016;3(6): 2358–2365. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.148>

29. Saffari F., Kameli P., Rahimi M., Ahmadvand H., Salamati H. Effects of Co-substitution on the structural and magnetic properties of  $\text{NiCo}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ferrite nanoparticles. *Ceramics International*. 2015;41(6): 7352–7358. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.038>

30. Negi D. S., Sharona H., Bhat U., Palchoudhury S., Gupta A., Datta R. Surface spin canting in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles probed by high-resolution electron energy loss spectroscopy. *Physical Review B*. 2017;95(17): 174444. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.174444>

### Информация об авторах

*Ивашенко Дмитрий Владимирович*, м. х. н., Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-9149-7213>  
ivashenkodm@gmail.com

*Урбанович Диана Александровна*, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-5452-0277>  
urbanovichd00@gmail.com

*Полын Илья Юрьевич*, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0002-1542-8427>  
iliapolyn@gmail.com

*Бушинский Максим Владиславович*, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией неметаллических ферромагнетиков Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению» (Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0002-7234-6866>  
bushinsky@physics.by

*Труханов Алексей Валентинович*, д. ф.-м. н., заместитель Генерального директора по научной и инновационной работе Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению» (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-4387-8214>  
truhanov86@mail.ru

*Паньков Владимир Васильевич*, д. х. н., профессор кафедры физической химии Белорусского государственного университета (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0001-5478-0194>  
pankov@bsu.by

Поступила в редакцию 11.10.2022; одобрена после рецензирования 08.11.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.





## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.123/.123.8/9:546.56'81'86/23

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10973>Фазовые равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$ Э. Н. Исмаилова<sup>✉</sup>, Л. Ф. Машадиева, И. Б. Бахтиярлы, М. Б. Бабанлы*Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева**Национальной академии наук Азербайджана,**пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан*

## Аннотация

Сложные халькогениды меди-олова и меди-сурьмы представляют большой интерес для разработки новых экологически безопасных и недорогих термоэлектрических материалов. В последние годы интерес к этим соединениям возрос из-за возможности увеличения их термоэлектрической добротности путем разнообразных катионных и анионных замещений. В данной работе продолжено исследование многокомпонентных систем на основе халькогенидов меди и представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$ . Исследование проводили методами дифференциального термического анализа и порошковой рентгенографии.

На основании экспериментальных данных построены проекция поверхности ликвидуса и три политермических сечения фазовой диаграммы. Определены области первичной кристаллизации фаз, характер и температуры нон- и моновариантных равновесий.

Установлено, что поверхность ликвидуса состоит из двух полей первичной кристаллизации фаз на основе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Область первичной кристаллизации элементарного селена вырождена. В системе выявлена широкая область расслаивания двух жидких фаз.

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса, селениды меди-сурьмы-олова

**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) и Международного физического центра Доностиа (Испания).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – в рамках гранта № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

**Для цитирования:** Исмаилова Э. Н., Машадиева Л. Ф., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 47–54. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10973>

**For citation:** Ismayilova E. N., Mashadiyeva L. F., Bakhtiyarly I. B., Babanly M. B. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$  system. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25 (1): 47–54. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10973>

✉ Исмаилова Эльнара Надир кызы, e-mail: [ismayilova818@mail.ru](mailto:ismayilova818@mail.ru)

© Исмаилова Э. Н., Машадиева Л. Ф., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б., 2023



## 1. Введение

Халькогениды меди-олова и меди-сурьмы являются хорошими базовыми фазами для разработки материалов с различными функциональными свойствами [1–5]. Многие из этих фаз являются синтетическими аналогами природных халькогенидных минералов меди: тетраэдрита, колюзита, фаматинита и др. и представляют большой интерес для разработки новых экологически безопасных и недорогих термоэлектрических материалов. Исследования показали, что у некоторых из них были обнаружены высокоэффективные термоэлектрические свойства в среднетемпературном диапазоне (600–800 К), наличие которых главным образом обусловлено особенностями кристаллической структуры [6–10]. В последние годы интерес к этим соединениям возрос из-за возможности увеличения их термоэлектрической добротности путем разнообразных катионных и анионных замещений [11–22]. Более того, эти замещения могут быть как гомовалентные, так и гетеровалентные. Например, в работах [16–22] показана возможность получения Sn-содержащих фаматинитов  $\text{Cu}_3\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$  и тетраэдритов  $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{15}$ , в которых гетеровалентное замещение  $\text{Sb}^{5+}$  на  $\text{Sn}^{4+}$  приводит к увеличению термоэлектрической добротности.

Как известно, для определения условий направленного синтеза соединений и нестехиометрических фаз на их основе, а также выращивания монокристаллов необходимы надежные данные по фазовым равновесиям соответствующих систем [23, 24]. Ранее нами в ряде работ [25–28] были проведены подобные комплексные исследования сложных систем на основе халькогенидов меди и серебра, в которых были выявлены новые фазы переменного состава.

В работах [29, 30] с целью поиска новых фаз переменного состава на основе селенидного аналога минерала фаматинита нами исследованы системы  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4\text{–SnSe}_2(\text{GeSe}_2)$ . Выявлено, что растворимость на основе  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  составляет до 20 мол. %. В областях с меньшим содержанием  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  фазовые равновесия имеют сложный характер. Согласно [29], это связано со стабильностью концентрационного треугольника  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$ , что приводит к формированию в тетраэдре  $\text{Cu}_2\text{Se–GeSe}_2\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$  четырехфазных областей:  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4+\text{Cu}_2\text{GeSe}_3+\text{Sb}_2\text{Se}_3+\text{Se}$  и  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3+\text{Sb}_2\text{Se}_3+\text{GeSe}_2+\text{Se}$ . Аналогичная картина наблюдается в системе  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4\text{–SnSe}_2$  [30].

Целью настоящей работы является определение характера фазовых равновесий в кон-

центрационном треугольнике  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$ , которые играют определяющую роль в формировании общей картины фазовых равновесий в подсистеме  $\text{Cu}_2\text{Se–SnSe}_2\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$ . Ранее в работах [31–35] были изучены другие самостоятельные подсистемы  $\text{Cu}_2\text{Se–SnSe–Sb}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{Se–SnSe}_2\text{–Sb}_2\text{Se}_3$  четверной системы  $\text{Cu–Sn–Sb–Se}$ , построен ряд поли- и изотермических сечений, построена проекция поверхности ликвидуса.

### 1.1. Исходные соединения

Исходное соединение  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  исследуемой системы плавится конгруэнтно при 863 К и образует с селеном вырожденную эвтектику при 493 К [36]. Селенид сурьмы  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  кристаллизуется в орторомбической решетке (Пр.гр.  $Pnma$ ):  $a = 11.7938(9)$  Å,  $b = 3.9858(6)$  Å и  $c = 11.6478(7)$  Å,  $z = 4$  [37].

Соединение  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  плавится конгруэнтно при 968 К, имеет полиморфный переход при 948 К [38, 39]. Высокотемпературная модификация кристаллизуется в кубической структуре с параметром решетки  $a = 5.6877$  Å [38, 40], а низкотемпературная – в моноклинной (пр. гр.  $Cc$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 6.9670 \pm 3$  Å,  $b = 12.0493 \pm 7$  Å,  $c = 6.9453 \pm 3$  Å,  $\beta = 109.19(1)^\circ$ ;  $z = 4$  [41, 42]. Это соединение образует с соединением  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  диаграмму состояния эвтектического типа с незначительной взаимной растворимостью (не более 2 %) исходных компонентов. Координаты эвтектической точки – 72 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и 769 К [31]. Граничная система  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–6Se}$  образует  $T$ -х диаграмму с вырожденным эвтектическим равновесием при 493 К и широкой областью расщепления (37–95 мол. % Se) при 910 К [39].

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез

Для экспериментов были использованы простые вещества от фирмы Evochem Advanced Materials GmbH (Германия) высокой степени чистоты: медь в гранулах (Cu-00029; 99.9999%), сурьма в гранулах (Sb-00002; 99.999 %), олово в гранулах (Sn-00005; 99.999 %), селен в гранулах (Se-00002; 99.999 %). Стартовые соединения  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  синтезировали сплавлением простых веществ в стехиометрических соотношениях в вакуумированных до  $\sim 10^{-2}$  Па и запаянных кварцевых ампулах при температурах на  $50^\circ$  выше температур плавления синтезируемых соединений. Синтез соединения  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

был проведен в двухзонной наклонной печи. Температура нижней «горячей» зоны составляла 1050 К, а верхней «холодной» – 900 К, что несколько ниже точки кипения селена (958 К [43]). После полного реагирования селена ампулу с навеской полностью вводили в горячую зону печи и выдерживали при этой температур в течение 3–4 ч. После синтеза ампула с  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  охлаждалась в режиме выключенной печи до комнатной температуры.

Индивидуальность синтезированных соединений  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  контролировалась методами дифференциального термического анализа (ДТА) и порошковой рентгенографии (РФА). Полученные значения температур плавления и параметры кристаллических решеток всех синтезированных соединений в пределах погрешности ( $\pm 3$  К и  $\pm 0.0003$  Å) были близки к вышеуказанным литературным данным.

Для проведения экспериментов сплавлением исходных соединений в условиях вакуума были приготовлены около 30 сплавов по изученным разрезам, а также ряд дополнительных сплавов вне их. Данные ДТА литых неомогенизированных сплавов показали, что их кристаллизация из расплавов завершается при  $\sim 490$  К. С учетом этого литые сплавы, полученные быстрым охлаждением расплавов, сначала были отожжены при 650 К в течение 200 ч, а затем при 450 К в течение 300 ч. Это было сделано с целью достижения состояния, максимально близкого к равновесному.

## 2.2. Методы исследования

ДТА проводили в интервале температур от комнатной до 1100 К со скоростью нагрева 10 К·мин<sup>-1</sup> на дифференциально-сканирующем калориметре 404 F1 PEGASUS SYSTEM фирмы NETZSCH. Результаты измерений обрабатывались с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus Software. Точность измерения температуры находилась в пределах  $\pm 2$  К.

Рентгенофазовый анализ был проведен при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER с  $\text{CuK}\alpha_1$  излучением. Рентгенограммы индексировались с помощью программы Topas V3.0 Software Bruker.

## 3. Результаты и обсуждение

РФА выборочных сплавов показал, что они состоят из трехфазной смеси  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$ . На рис. 1 в качестве примера представлена порошковая дифрактограмма сплава системы  $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - 1/5\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Se}$  с содержанием исходных компонентов 4:4:2 соответственно. Как видно, дифракционная картина сплава состоит из совокупности линий отражения  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и серого кристаллического селена.

### 3.1. Поверхность ликвидуса

Поверхность ликвидуса системы  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Se}$  (рис. 2) состоит из двух основных и одного вырожденного участков. Область 1 соответствует первичной кристаллизации  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  фаз на основе двух кристаллических модификаций

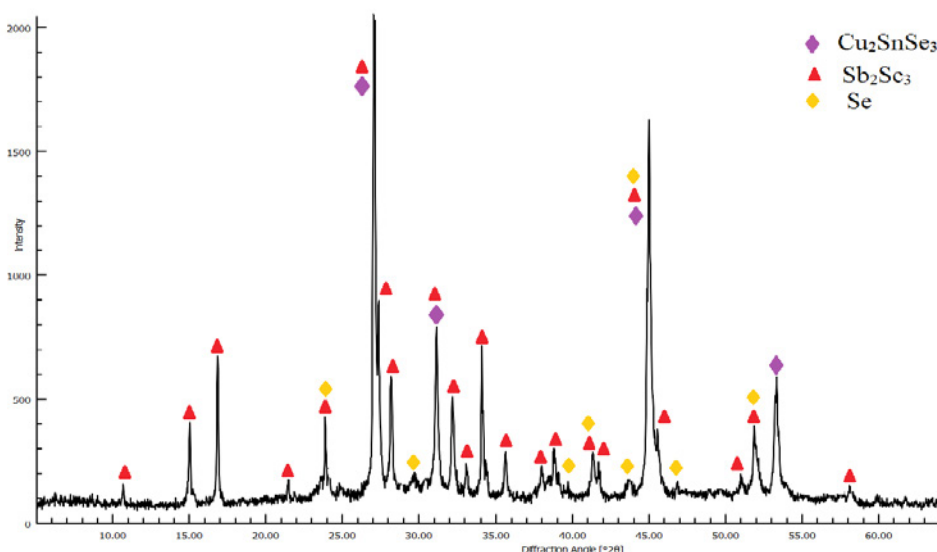
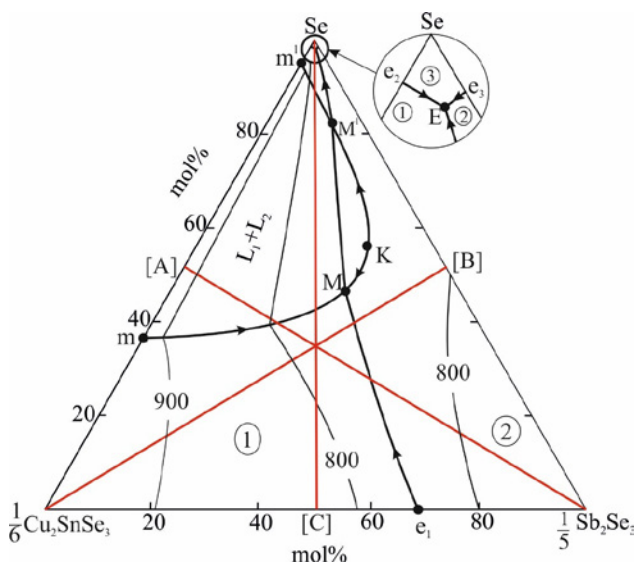


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма сплава системы  $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - 1/5\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Se}$  с соотношением исходных компонентов 4:4:2 соответственно





**Рис. 2.** Поверхность ликвидуса системы  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ . Поля первичной кристаллизации: 1 –  $\alpha$  (твёрдый раствор на основе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ); 2 –  $\beta$  (твёрдый раствор на основе  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ); 3 – Se. Красные линии – изученные политермические разрезы

$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , а область 2 – первичной кристаллизации  $\beta$ -твёрдых растворов на основе  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Третья область относится к элементарному селену и вырождена в соответствующем углу концентрационного треугольника.

Характерной особенностью системы является то, что существующая на боковом квазибинарном сечении  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Se}$  область расслаивания (горизонталь  $mM^1$  при 910 К), резко проникает внутрь треугольника, образуя широкую область ( $mMKM^1m^1$ ) расслаивания двух жидких фаз ( $L_1+L_2$ ). Как видно из рис. 2, эта область пересекает кривую, выходящую из точки эвтектики ( $e_1$ ) системы  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ , и занимает часть по-

верхности ликвидуса  $\beta$ -фазы ( $MKM^1$ ). В интервале  $M^1M$  эвтектическая кривая пересекается с областью расслаивания и эвтектическое равновесие  $L \leftrightarrow \alpha+\beta$  переходит в невариантное монотектическое равновесие  $L \leftrightarrow L_2+\alpha+\beta$ .

Все не- и моновариантные равновесия, наблюдаемые в системе, включая боковые системы приведены в табл. 1. Из рис. 2 и табл. 1 видно, что сопряженные кривые  $mM$  и  $mM^1$ , ограничивающие область расслаивания, отражают процесс кристаллизации  $\alpha$ -фазы, а сопряженные кривые  $MK$  и  $KM^1$  – моновариантную кристаллизацию  $\beta$ -фазы по монотектическим реакциям.

Процесс кристаллизации в системе завершается образованием тройной эвтектической смеси  $\alpha_2+\beta+\text{Se}$  ( $E$ ; 490 К). Эвтектические точки  $e_2$  и  $e_3$  на граничных квазибинарных системах, а также точка  $E$  и эвтектические кривые  $e_2E$  и  $e_3E$  вырождены. Эта часть фазовой диаграммы представлена на рис. 2 в увеличенном виде (масштаб условный).

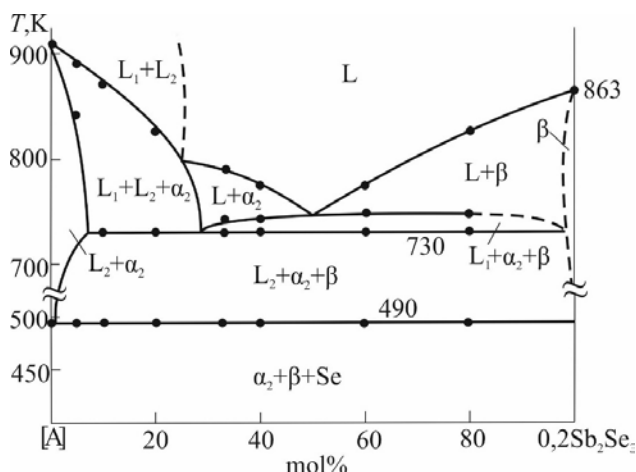
### 3.2. Политермические разрезы

Для более наглядного описания процессов кристаллизации в системе, особенно ниже поверхности ликвидуса и области расслаивания, рассмотрим в контексте с рис. 2 и табл. 1 три политермических разреза фазовой диаграммы, перпендикулярных боковым системам.

**Разрез [A]-0.2  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$**  (где [A] – сплав боковой системы  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-6Se}$ , соответствующий соотношению 1:1). Это сечение пересекает область расслаивания и поверхности ликвидуса  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз (рис. 3). Двухфазная область  $L_1 + L_2$  ограничена областью L-жидкого раствора пунктирами. Кривые ниже областей  $L_1 + L_2$ ,  $L + \alpha$  и  $L + \beta$  отражают моновариантные  $mM$  ( $m^1M^1$ ) монотектиче-

**Таблица 1.** Нон- и моновариантные равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$

Точка или кривая на рис. 2	Равновесие	Состав, мол %		T, К
		0.2 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	Se	
$m(m^1)$	$L_1 \leftrightarrow L_2+\alpha$	-	36(95)	910
$e_1$	$L \leftrightarrow \alpha+\beta$	68	-	769
$e_2$	$L \leftrightarrow \alpha+\text{Se}$	-	>99	493
$e_3$	$L \leftrightarrow \beta+\text{Se}$	<1	>99	491
$M(M^1)$	$L_1 \leftrightarrow L_2+\alpha+\beta$	35(13)	45(82)	730
E	$L \leftrightarrow \alpha+\beta+\text{Se}$	<1	>98	490
$e_1M$	$L_1 \leftrightarrow \alpha+\beta$			769-730
$M^1E$	$L_2 \leftrightarrow \alpha+\beta$			730-490
$e_2E$	$L \leftrightarrow \alpha+\text{Se}$			493-490
$e_3E$	$L \leftrightarrow \alpha+\text{Se}$			491-490
$mM(m^1M^1)$	$L_1 \leftrightarrow L_2+\alpha$			910-730
$KM(KM^1)$	$L_1 \leftrightarrow L_2+\beta$			750-730

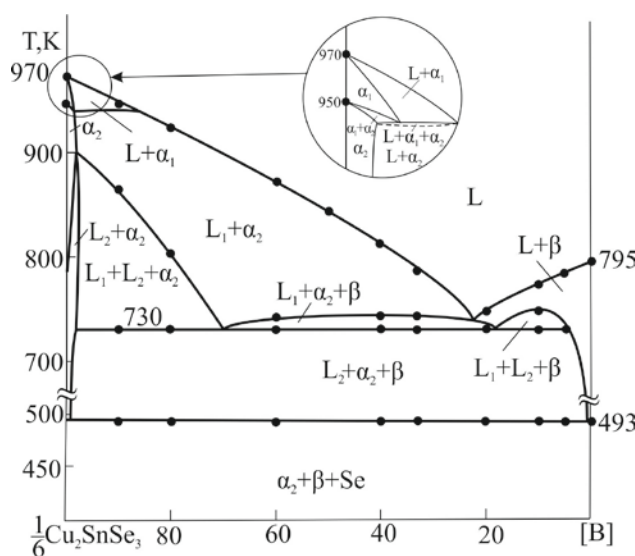


**Рис. 3.** Фазовая диаграмма системы [A]– $0.2\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . [A] – сплав системы  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--}6\text{Se}$  с составом 1:1

ское (0–28 мол. %  $0.2\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) и эвтектическое  $e_1M$  (28–99 мол. %  $0.2\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) равновесия. В результате этих процессов образуются трехфазные области  $L_1 + L_2 + \alpha$  и  $L_1 + \alpha + \beta$  на рис. 3.

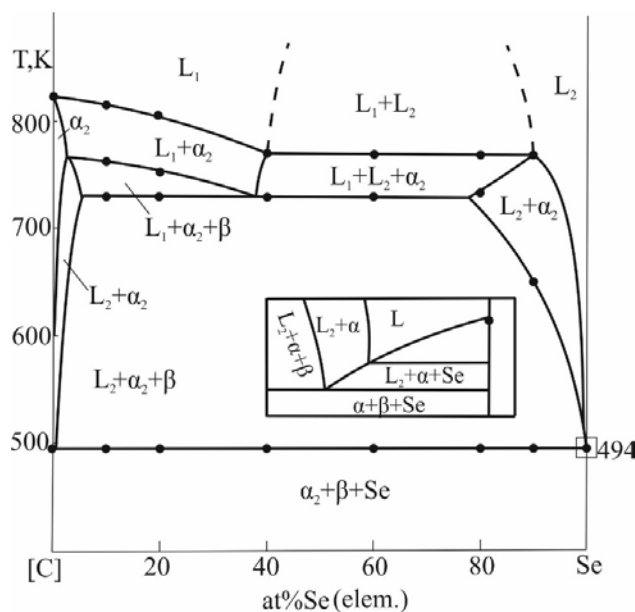
При 730 К в системе реализуется неинвариантное монотектическое равновесие М, и эта реакция завершается образованием трехфазной области  $L_2 + \alpha + \beta$ . Наконец, горизонтальная линия, соответствующая 490 К, представляет собой кристаллизацию тройной эвтектики (Е).

**Разрез  $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--}[B]$**  (рис. 4) (где [B] – сплав боковой системы  $1/5\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{--Se}$ , соответствующий составу 1:1). Этот разрез не проходит через область расслаивания. Ликвидус состоит из 3-х кривых первичной кристаллизации двух модификаций  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  ( $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  фазы) и  $\beta$ -фазы на основе  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Образование твердых растворов на основе двух модификаций  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  сопровождается понижением температуры полиморфного перехода этого соединения и установлением монотектической реакции  $\alpha_1 \leftrightarrow L + \alpha_2$ . Соответствующая трехфазная область расположена в очень узком интервале температур и разграничена пунктирной линией. Эта часть фазовой диаграммы представлена на рис. 2 в увеличенном виде (масштаб условный). Сравнение этой диаграммы с рис. 3 показывает, что кривые ниже ликвидуса отражают также монотектические равновесия. В интервале составов 0–30; 30–80 и 80–95 мол. % [B] протекают монотектические реакции соответственно  $mM$ ,  $e_1M$  и  $KM$ , что приводит к образованию областей  $(L_1 + L_2 + \alpha)$ ,  $(L_1 + \alpha + \beta)$  и  $(L_1 + L_2 + \beta)$  на рис. 4. При более низких температурах кристаллизация продолжается по неинвариантной монотектической реакции М (730 К) и завершается неинвариантным эвтектическим процессом Е (490 К).



**Рис. 4.** Фазовая диаграмма системы  $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--}[B]$ . [B] – сплав боковой системы  $1/5\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{--Se}$  с составом 1:1

**Разрез [C]–Se** (рис. 5) (где [C] – сплав боковой системы  $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--}1/5\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , соответствующий составу 1:1). Этот разрез практически полностью располагается в области первичной кристаллизации  $\alpha$ -фазы, а в интервале концентраций 40–90 ат. % Se (эл.) проходит через область расслаивания двух жидкостей. В интервале составов 0–40 ат. % Se (эл.)  $\alpha$ -фаза кристаллизуется из жидкой фазы  $L_1$  на основе селенидов, а в диапазоне >90 ат. % Se (эл.) кристаллизуется из жидкой фазы  $L_2$  на основе селена. Моно- и не-



**Рис. 5.** Фазовая диаграмма системы [C]–Se. [C] – сплав боковой системы  $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--}1/5\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , соответствующий составу 1:1

вариантные процессы, протекающие ниже ликвидуса, легко определить в контексте с рис. 2.

#### 4. Заключение

Таким образом, получена полная картина фазовых равновесий в системе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$ . Установлено, что она является квазитройной плоскостью соответствующей четверной системы. Поверхность ликвидуса состоит из трех полей первичной кристаллизации  $\alpha$  и  $\beta$  твердых растворов на основе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  соответственно, а также элементарного селена. Область кристаллизации элементарного селена вырождена в соответствующем углу концентрационного треугольника. Характерной особенностью исследуемой системы является образование широкой области расслаивания, проникающей из боковой системы  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–Se}$  вглубь концентрационного треугольника  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$ .

#### Заявленный вклад авторов

Исмаилова Э. Н. – концепция исследования, проведение исследований, синтез соединений, написание статьи, обсуждение результатов. Машадиева Л. Ф. – анализ литературы, обсуждение результатов. Бахтиярлы И. Б. – обсуждение результатов. Бабанлы М. Б. – 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

1. Alonso-Vante N. *Chalcogenide materials for energy conversion. Pathways to oxygen and hydrogen reactions*. Springer Cham; 2018. 226 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-89612-0>
2. *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*. Ahluwalia G. K. (ed.). Cham. Springer, 2016. 461 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41190-3>
3. *Chalcogenides: Advances in research and applications*. Nova P. W. (ed.). 2018. 111 p.
4. Peccerillo E., Durose K. Copper–antimony and copper–bismuth chalcogenides – Research opportunities and review for solar photovoltaics. *MRS Energy & Sustainability*. 2018;5(1): 1–59. <https://doi.org/10.1557/mre.2018.10>
5. Sanghoon X. L., Tengfei L. J., Zhang L. Y-H. *Chalcogenide. From 3D to 2D and beyond*. Elsevier; 2019. 398 p.
6. Suekun K., Takabatake T. Research update: Cu–S based synthetic minerals as efficient thermoelectric materials at medium temperatures. *APL Materials*. 2016;4: 104503. <https://doi.org/10.1063/1.4955398>
7. Chetty R., Bali A., Mallik R. C. Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015;3(48): 12364–12378. <https://doi.org/10.1039/c5tc02537k>
8. Kim F. S., Suekuni K., Nishiate H., Ohta M., Tanaka H. I., Takabatake T. Tuning the charge carrier density in the thermoelectric colusite. *Journal of Applied Physics*. 2016;119(17): 175105. <https://doi.org/10.1063/1.4948475>
9. Powell A. V. Recent developments in Earth-abundant copper-sulfide thermoelectric materials. *Journal of Applied Physics*, 2019;126(10): 100901. <https://doi.org/10.1063/1.5119345>
10. Mikuła A., Mars K., Nieroda P., Rutkowski P. Copper chalcogenide–copper tetrahedrite composites – a new concept for stable thermoelectric materials based on the chalcogenide system. *Materials*. 2021;14(10): 2635. <https://doi.org/10.3390/ma14102635>
11. Sobolev A. V., Presniakov I. A., Nasonova D. I., Verchenko V. Yu., Shevelkov, A. V. Thermally-activated electron exchange in  $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  ( $x = 1.3, 1.5$ ) tetrahedrites: a Mössbauer study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017;121(8): 4548–4557. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12779>
12. Sun F.-H., Dong J., Dey S., ... Li J.-F. Enhanced thermoelectric performance of  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}\text{–}\delta$  tetrahedrite via nickel doping. *Science China Materials*. 2018;61(9): 1209–1217. <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9241-x>
13. Deng S., Jiang X., ... Tang X. The reduction of thermal conductivity in Cd and Sn co-doped  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -based composites with a secondary-phase CdSe. *Journal of Materials Science*, 2020;56(7): 4727–4740. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05586-3>
14. Zhao D., Wu D., Bo L. Enhanced thermoelectric properties of  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  compounds via gallium doping. *Energies*. 2017;10(10): 1524. <https://doi.org/10.3390/en10101524>
15. Liu G., Li J., Chen K., ... Li, L. Direct fabrication of highly-dense  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  bulk materials by combustion synthesis for enhanced thermoelectric properties. *Materials & Design*. 2016;93: 238–246. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.172>
16. Liu M., Qin X., Liu C. Substitution site selection and thermoelectric performance-enhancing mechanism of  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  doped with Pb/Ge/Sn. *Physica Status Solidi B*. 2022;259: 2100275–2100278. <https://doi.org/10.1002/pssb.202100275>
17. Chen K., Di Paola C., Laricchia S., ... Bonini N. Structural and electronic evolution in the  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{–Cu}_3\text{SnS}_4$  solid solution. *Journal of Materials Chemistry*



C. 2020;8(33): 11508–11516. <https://doi.org/10.1039/d0tc01804j>

18. Nasonova D. I., Sobolev A. V., Presniakov I. A., Andreeva K. D., Shevelkov A. V. Position and oxidation state of tin in Sn-bearing tetrahedrites  $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{15}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 2019;778: 774–778. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.168>

19. Wei T.-R., Wang H., Gibbs Z. M., ... Li J.-F. Thermoelectric properties of Sn-doped *p*-type  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ : a compound with large effective mass and small band gap. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(33): 13527–13533. <https://doi.org/10.1039/c4ta01957a>

20. Tippireddy S., Prem Kumar D. S., Karati A., ... Mallik R. C. Effect of Sn substitution on the thermoelectric properties of synthetic tetrahedrite. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2019;116(24): 21686–21696. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02956>

21. Chen K., Di Paola C., Du B., ... Reece, M. Enhanced thermoelectric performance of Sn-doped  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ . *Journal of Materials Chemistry C*. 2018;6(31): 8546–8552. <https://doi.org/10.1039/c8tc02481b>

22. Pi J.-H., Lee G.-E., Kim I.-H. Effects of Sn-doping on the thermoelectric properties of famatinite. *Journal of Electronic Materials*. 2019;49(5): 2755 – 2761. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07710-9>

23. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevel'kov A. V., Amiraslanov I. R. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62(13): 1703–1729. <https://doi.org/10.1134/s0036023617130034>

24. Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Tagiev D. B., Babanly M. B. Physicochemical aspects of development of multicomponent chalcogenide phases having the  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  structure: A Review. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018;13: 1703–1027. <https://doi.org/10.1134/s0036023618130041>

25. Alverdiyev I. J., Aliev Z. S., Bagheri S. M., Mashadiyeva L. F., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Study of the  $2\text{Cu}_2\text{S}+\text{GeSe}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Se}+\text{GeS}_2$  reciprocal system and thermodynamic properties of the  $\text{Cu}_8\text{GeS}_{6-x}\text{Se}_x$  solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;691: 255–262. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.251>

26. Mashadiyeva L. F., Kevser J. O., Aliev I. I., Yusibov Y. A., Taghiyev D. B., Aliev Z. S., Babanlı M. B. The  $\text{Ag}_2\text{Te–SnTe–Bi}_2\text{Te}_3$  system and thermodynamic properties of the  $(2\text{SnTe})_{1-x}(\text{AgBiTe}_2)_x$  solid solutions series. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;724: 641–648. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.338>

27. Mashadiyeva L. F., Kevser J. O., Aliev I. I., Yusibov Y. A., Taghiyev D. B., Aliev Z. S., Babanlı M. B. Phase equilibria in the  $\text{Ag}_2\text{Te–SnTe–Sb}_2\text{Te}_3$  system and thermodynamic properties of the  $(2\text{SnTe})_{12x}(\text{AgSbTe}_2)_x$  solid solution. *Phase Equilibria and Diffusion*. 2017;38(5): 603–614. <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0583-2>

28. Bagheri S. M., Alverdiyev I. J., Aliev Z. S., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Phase relationships in the  $1.5\text{GeS}_2+\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 \leftrightarrow 1.5\text{GeSe}_2+\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  reciprocal system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;625: 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.118>

29. Ismayilova E. N., Baladzhayeva A. N., Mashadiyeva L. F. Phase equilibria along the  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4\text{–GeSe}_2$  section of The Cu–Ge–Sb–Se. *New Materials, Compounds and Applications*. 2021;5(1): 52–58. Режим доступа: [http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V5N1/Ismayilova\\_et\\_al.pdf](http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V5N1/Ismayilova_et_al.pdf)

30. Ismayilova E. N. X-ray study of phase equilibria of the  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4\text{–SnSe}_2$ . *News of Azerbaijan Higher Technical Educational Institutions*. 2021;23(5): 21–25. Режим доступа: <https://zenodo.org/record/7621101>

31. Ostapyuk T. A., Yermiyuchuk I. M., Zmiy O. F., Olekseyuk I. D. Phase equilibria in the quasiternary system  $\text{Cu}_2\text{Se–SnSe}_2\text{–Sb}_2\text{Se}_3$ . *Chemistry of Metals and Alloys*. 2009;2: 164–169. <https://doi.org/10.30970/cma2.0100>

32. Ismayilova E. N., Mashadiyeva L. F. Фазовые равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{Se–SnSe–Sb}_2\text{Se}_3$  по разрезу  $\text{SnSe–Cu}_3\text{SbSe}_3$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(2): 218–221. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/553>

33. Исмаилова Э. Н., Машадиёва Л. Ф., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{Se–SnSe–CuSbSe}_2$ . *Журнал неорганической химии*. 2019;64(6): 646–654. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19060096>

34. Ismailova E. N., Bakhtiyarly I. B., Babanly M. B. Refinement of the phase diagram of the  $\text{SnSe–Sb}_2\text{Se}_3$  system. *Chemical Problems*. 2020;18(2): 250–256. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2020-2-250-256>

35. Ismayilova E. N., Mashadiyeva L. F., Bakhtiyarly I. B., Babanly M. B. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{Se–SnSe–Sb}_2\text{Se}_3$  system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2022;1: 73–82. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-1-73-82>

36. *Binary alloy phase diagrams - second edition*. T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak (eds.). Ohio, USA: ASM International, Materials Park; 1990. 3589 p.

37. Voutsas G. P., Papazoglou A. G., Rentzeperis P. J., Siapkas D. The crystal structure of antimony selenide,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 1985;171: 261–268. <https://doi.org/10.1524/zkri.1985.171.14.261>

38. Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D., Marchuk O. V. The  $\text{Cu}_2\text{Se–HgSe–SnSe}_2$  system. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999; 287(1-2): 197–205. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00047-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00047-X)

39. Бабанлы М. Б., Юсубов Ю. А., Абишов В. Т. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра*. Баку: Изд. БГУ; 1993. 342 с.

40. Sharma B.B., Ayyar R., Singh H. Stability of the Tetrahedral Phase in the  $\text{A}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_3$  Group of Compounds. *Physica Status Solidi (a)*. 1977;A40(2): 691–697. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210400237>

41. Marcano G., Chalbaud L., Rincón C., Sánchez P. G. Crystal growth and structure of the semiconductor  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . *Materials Letters*. 2002;53(3): 151–154. [https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(01\)00466-9](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(01)00466-9)

42. Delgado G. E., Mora A. J., Marcano G., Rincon C. Crystal structure refinement of the semiconducting compound  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  from X-ray powder diffraction data. *Materials Research Bulletin*. 2003;38: 1949–1955. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017>

43. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.

### Информация об авторах

Исмаилова Эльнара Надир кызы, аспирант, н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-1327-1753>

[ismayilova818@mail.ru](mailto:ismayilova818@mail.ru)

Машадиева Лейла Фархад кызы; к. х. н., с. н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-2357-6195>

[leylafm76@gmail.com](mailto:leylafm76@gmail.com)

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](mailto:ibbakhtiarli@mail.ru)

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

<https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>

[babanlymb@gmail.com](mailto:babanlymb@gmail.com)

Поступила в редакцию 28.06.2022; одобрена после рецензирования 05.10.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.8: 541.13

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10974>

**Термохимические характеристики образования водных растворов  
иминокислот**

Т. А. Крысанова<sup>1✉</sup>, Д. Л. Котова<sup>1</sup>, Е. Г. Давыдова<sup>2</sup>, В. А. Крысанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

**Аннотация**

В физикохимии растворов биологически активных веществ, в частности, аминокислот, методы калориметрии служат важным источником термодинамической информации. Целью работы являлось термодинамическое описание процесса образования водного раствора гетероциклических иминокислот – пролина и гидроксипролина, различающихся строением и размерами бокового радикала, в широком интервале концентраций, что может быть использовано для качественного анализа изменений, протекающих в их растворах.

Термохимические измерения образования водного раствора иминокислот в диапазоне концентраций  $1.0 \cdot 10^{-5}$  –  $40.0 \cdot 10^{-5}$  моль/кг проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 при 293 К. Момент установления равновесия в процессе образования раствора определяли по выходу термокинетической кривой на нулевую линию. Расчет энтальпии процесса образования водного раствора иминокислот осуществляли интегрированием временной зависимости тепловой мощности.

Показано, что увеличение времени установления равновесия, возрастание максимума теплового потока и снижение скорости изменения теплового потока при растворении гидроксипролина обусловлено образованием внутри- и межмолекулярных связей в структуре Нурго с участием ОН-группы. Различие в строении иминокислот отражается в знаке теплового эффекта и виде концентрационной зависимости энтальпии образования водных растворов. Экзоэффект растворения пролина обусловлен стабилизацией структуры воды под влиянием иминокислоты.

**Ключевые слова:** иминокислоты, водные растворы, термохимические характеристики

*Для цитирования:* Крысанова Т. А., Котова Д. Л., Давыдова Е. Г., Крысанов В. А. Термохимические характеристики образования водных растворов иминокислот. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 55–60. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10974>

**For citation:** Krysanova T. A., Kotova D. L., Davydova E. G., Krysanov V. A. Thermochemical characteristics of the formation of aqueous solutions of amino acids. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 55–60. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10974>

✉ Крысанова Татьяна Анатольевна, e-mail: [takrys@yandex.ru](mailto:takrys@yandex.ru)

© Крысанова Т. А., Котова Д. Л., Давыдова Е. Г., Крысанов В. А., 2023





## 1. Введение

Из всего многообразия термодинамических свойств в химии растворов биологически активных веществ большое внимание уделяется исследованию термохимических свойств [1–4]. В биохимической термодинамике часто используют методы калориметрии, которые служат источником термодинамической информации в физикохимии растворов. К важнейшим биологически активным соединениям относятся аминокислоты. Большой интерес представляет термодинамическое описание процесса образования водного раствора аминокислот, различающихся строением и размерами бокового радикала, в широком интервале концентраций [5–7]. Ход изотермы зависимости интегральной теплоты растворения от концентрации растворимого вещества может быть использован для качественного анализа изменений, протекающих в растворе. Гетероциклическая аминокислота (пролин) и ее производная (4-гидроксипролин) входят в состав белка соединительной ткани – коллагена, стабилизируют вторичную структуру полипролиновой спирали, выполняют важную метаболическую роль в организме. В данной работе представлены результаты исследования термохимических характеристик образования водных растворов иминокислот – пролина и гидроксипролина.

## 2. Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны гетероциклические аминокислоты пролин (пирролидин-2-карбоновая кислота) (Pro) и гидроксипролин (L-4-гидроксипирролидин- $\alpha$ -карбоновая кислота) (Hур), которые относятся к иминокислотам. Их углеродный скелет образует циклическое соединение, в которое включена аминогруппа. В водном растворе иминокислоты присутствуют в виде биполярного иона (рис. 1) [8].

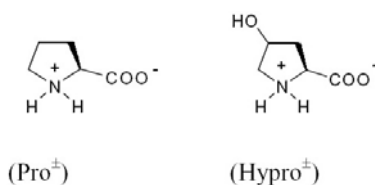


Рис. 1. Структура аминокислот

В исследовании использовали образцы аминокислот фирмы «Reanal» (Венгрия) и бидистиллированную воду с удельной электропроводно-

стью не более  $1.4 \cdot 10^{-6}$  (Ом/см)<sup>-1</sup>. Растворимость в воде при температуре 298 К составляет для Pro 162.3 г/100 мл и Hур 36.1 г/100 мл. Термохимические измерения образования водного раствора иминокислот в диапазоне концентраций  $1.0 \cdot 10^{-3}$  –  $40.0 \cdot 10^{-3}$  моль/кг проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 при  $293 \pm 1$  К [9, 10]. Чувствительность микрокалориметра  $5 \cdot 10^{-3}$  Вт. Образец аминокислоты, взвешенный с точностью  $\pm 0.0002$  г, помещали в тонкостенную ампулу, которую погружали в воду объемом 50.0 см<sup>3</sup> и термостатировали в адиабатическом калориметре в течение 24 часов. Затем ампулу разбивали специальным штоком, и навеска аминокислоты высыпалась в растворитель. Момент установления равновесия в процессе образования раствора определяли по выходу термокинетической кривой на нулевую линию. Расчет энтальпии процесса образования водного раствора Pro и Hур осуществляли интегрированием временной зависимости тепловой мощности. Для пяти независимых измерений при доверительной вероятности 0.95 и коэффициента Стьюдента, равного 2.78, величины среднего относительного стандартного отклонения и доверительного интервала составили  $4.43 \cdot 10^{-3}$  и  $5.12 \cdot 10^{-3}$  соответственно [11].

Для оценки точности и надежности полученных калориметрических измерений проводили серию измерений теплового эффекта растворения в воде хлорида калия при 298 К, который применяют в качестве стандартного вещества в калориметрии при калибровке приборов [12]. Из расчета конечной концентрации раствора, равной 0.278 моль/1000 г воды, использовали навеску хлорида калия массой  $1.0642 \pm 0.0002$  г. По результатам пяти независимых измерений полученное значение энтальпии образования водного раствора KCl при бесконечном разведении составляет  $17.34 \pm 0.28$  кДж/моль, и согласуется с данными, приведенными в работе [13].

## 3. Обсуждение результатов

Термодинамический параметр образования водного раствора аминокислот во всей области концентраций определяется суммой основных эффектов: эндотермического, обусловленного смещением молекул аминокислот от расстояния их в решетке молекулярного кристалла до среднего расстояния между ними в растворе данной концентрации, и экзотермического эффекта гидратации, представляющего сумму ряда эндо- и экзотермических эффектов [1]. Образование водного раство-

ра пролина в выбранном диапазоне концентраций, в отличие от гидроксипролина, а также исследуемых ранее таких аминокислот, как фенилаланин, гистидин и цистеин [6, 7, 14], протекает с выделением тепла (рис. 2).

Экзотермический эффект процесса гидратации, обусловленный рядом эндо- и экзоэффектов, преобладает над энергетическими затратами на разрушение кристаллической решетки пролина и структуры воды [12]. Введение гидроксильной группы в структуру молекулы гидроксипролина отражается в изменении знака теплового эффекта и характере концентрационной зависимости энтальпии растворения иминокислот.

Термокинетические кривые образования водного раствора пролина и гидроксипролина, представляющие энергию процесса как функцию времени, приведены на рис. 3 и 4. Максимальная интенсивность термоэффекта ( $W_{max}$ ) для иминокислот в исследуемом диапазоне концентраций наблюдается в начальный период растворения (2–4 мин) и линейно возрастает с ростом концентрации. Растворение гидроксипролина характеризуется большими величинами  $W_{max}$  (рис. 5). Однако для гидроксипролина в отличие от пролина наблюдается меньшее значение скорости изменения теплового эффекта и линейная ее зависимость от концентрации (рис. 6). С ростом концентрации образующегося раствора иминокислот различия в значениях скоростей изменения теплового потока процесса растворения ( $v_{Pro}$  и  $v_{Hypro}$ ) возрастают.

Изотерма растворения пролина (рис. 2) имеет экстремальный характер. Наличие максимума на изотерме, вероятно, обусловлено конку-

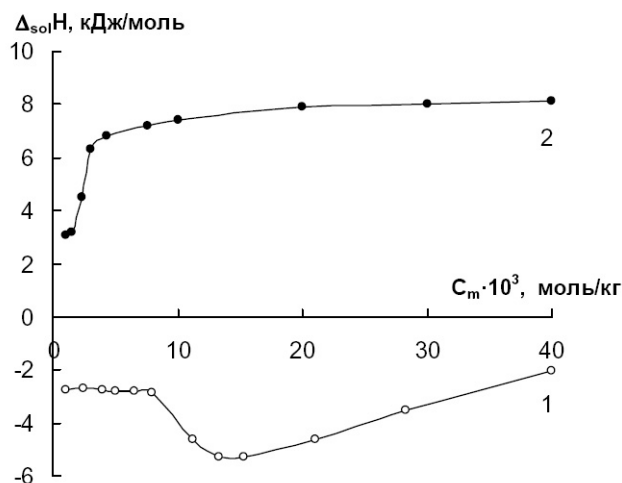


Рис. 2 Концентрационная зависимость энтальпии процесса образования водных растворов пролина (1) и гидроксипролина (2)

ренцией эффектов гидрофобной стабилизации структуры воды под действием неполярного радикала и разрушением ее структуры под влиянием цвиттерсионной группировки иминокислоты. На ИК спектре исходных образцов Про и Нур наличие полос поглощения при 1609, 1643 и 3174  $cm^{-1}$ , а также при 1625 и 3152  $cm^{-1}$  подтверждает литературные данные [13] об образовании связей  $COO \dots NH_3^+$  в структуре аминокислот.

В области концентраций  $\leq 8.0 \cdot 10^{-3}$  моль/кг наблюдается независимость значения интегральной теплоты растворения от концентрации. Можно сделать предположение, что в этой области концентраций влияние пролина на структуру воды проявляется в меньшей степе-

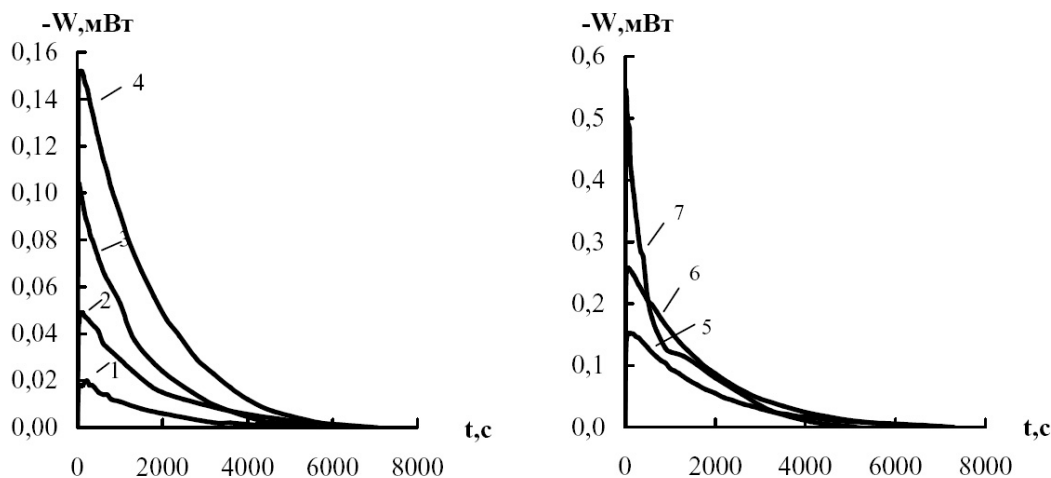
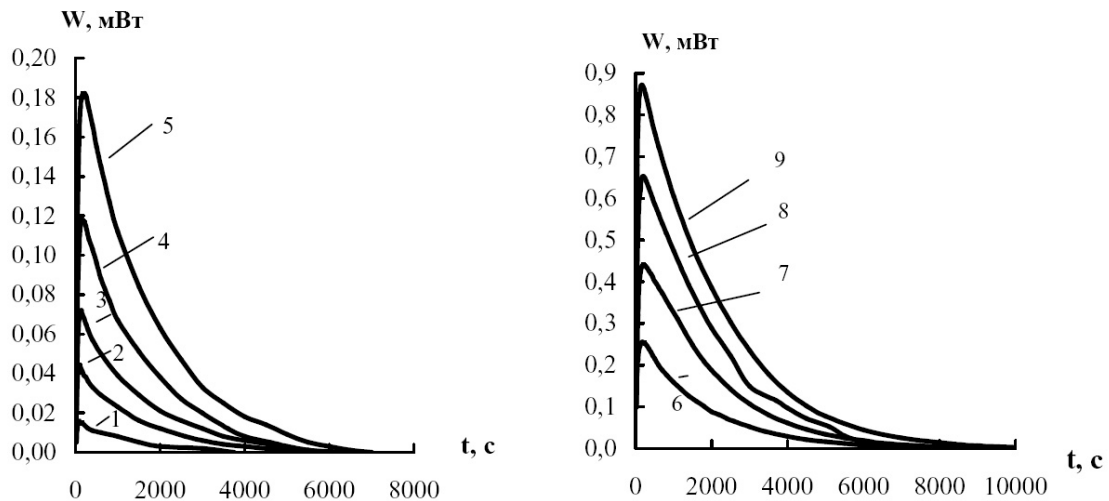
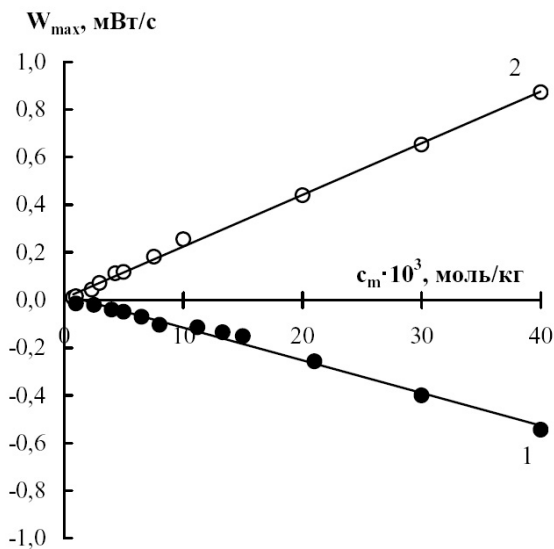


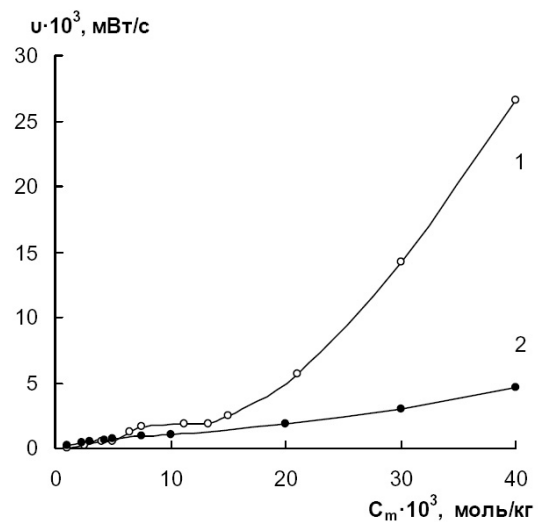
Рис. 3. Термокинетические кривые образования водного раствора пролина с концентрациями: 1 –  $2.5 \cdot 10^{-3}$ , 2 –  $5 \cdot 10^{-3}$ , 3 –  $8 \cdot 10^{-3}$ , 4 –  $10 \cdot 10^{-3}$ , 5 –  $15 \cdot 10^{-3}$ , 6 –  $20 \cdot 10^{-3}$ , 7 –  $40 \cdot 10^{-3}$  моль/кг



**Рис. 4.** Термокинетические кривые образования водного раствора гидроксипролина с концентрациями: 1 –  $1 \cdot 10^{-3}$ , 2 –  $2.5 \cdot 10^{-3}$ , 3 –  $3 \cdot 10^{-3}$ , 4 –  $5 \cdot 10^{-3}$ , 5 –  $8 \cdot 10^{-3}$ , 6 –  $10 \cdot 10^{-3}$ , 7 –  $20 \cdot 10^{-3}$ , 8 –  $30 \cdot 10^{-3}$ , 9 –  $40 \cdot 10^{-3}$  моль/кг



**Рис. 5** Концентрационная зависимость максимальной величины теплового потока при образовании раствора пролина (1) и гидроксипролина (2)



**Рис. 6.** Концентрационная зависимость скорости изменения теплового потока процесса растворения пролина (1) и гидроксипролина (2)

ни [13]. Рост экзотермичности процесса образования раствора в интервале концентраций  $8.0 \cdot 10^{-3}$ – $15.2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг обусловлен увеличением гидрофобной составляющей гидратации, то есть усилением стабилизации структуры воды под действием неполярного радикала аминокислоты [1, 15, 16]. Авторы работы [15] рассматривают это явление как нарушение динамической структуры воды. С ростом концентрации образующегося раствора более  $15.2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг процесс растворения аминокислоты характеризуется изменением характера концентрационной зависимости энтальпии растворения. После дости-

жения максимальной стабилизации структуры воды под действием углеводородного радикала пролина происходит переориентация молекул растворителя под влиянием образующихся ассоциатов иминокислоты как за счет гидрофобного взаимодействия боковых радикалов, так и за счет прямого парного взаимодействия цвиттер-ионных группировок [1, 17]. Необходимо принимать во внимание уменьшение способности пролина к гидрофобной гидратации с ростом концентрации.

Изотерма растворения гидроксипролина (рис. 2) относится к типу с непрерывно увели-



чивающейся эндотермичностью с ростом концентрации [12]. Участие ОН-группы в образовании Н-связей с молекулами воды приводит к нарушению структуры растворителя. Эндоеффект процесса образования водного раствора гидроксипролина обусловлен участием ОН-группы в образовании Н-связей с молекулами воды. На участие ОН-группы в образовании водородных связей с молекулами воды указывают полосы поглощения при 3194 и 2495 см<sup>-1</sup> [18]. В интервале концентраций раствора 1.5·10<sup>-3</sup>–5.0·10<sup>-3</sup> моль/кг положительный вклад ОН-группы в величину энтальпии возрастает пропорционально концентрации. При концентрации более 5.0·10<sup>-3</sup> моль/кг изотерма характеризуется незначительным изменением величины энтальпии. С ростом концентрации раствора увеличивается способность гидроксипролина к образованию ассоциатов, что предполагает возрастание роли гидрофобной гидратации.

Постоянство значений энтальпий растворения для иминокислот в области концентраций пролина 1.0·10<sup>-3</sup>–8.0·10<sup>-3</sup> моль/кг и 1.0·10<sup>-3</sup>–1.5·10<sup>-3</sup> моль/кг гидроксипролина позволило полученное значение энтальпии отнести к условию предельного разбавления. В этой области концентраций состояние аминокислот соответствует, возможно, наименьшему изменению структуры воды. Величину энтальпии растворения при бесконечном разведении рассчитывали методом экстраполяции термодинамических функций к нулевой концентрации раствора [12, 19]. Значения предельной энтальпии растворения составили для пролина – 2.85±0.04 кДж/моль, для гидроксипролина 3.20±0.12 кДж/моль.

#### 4. Выводы

Таким образом, установленные отличия в характере изменении термокинетических характеристик, знаке теплового эффекта и виде изотерм растворения для пролина и гидроксипролина обусловлены различиями в структурной организации растворителя в различных концентрационных зонах.

#### 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.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Список литературы

1. Абросимов В. К., Агафонов А. В., Антин Е. В., Березин Б. Д., Березин М. Б., Вьюгин А. И., Иванов Е. В., Куликов Г. С., Лапшев П. В., Ломова Т. Н., Новоселов Н. П., Сашина Е. С., Чумакова Р. В. *Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность*. М.: Наука; 2001. 403 с.
2. *Биохимическая термодинамика*: пер. с англ. / Под ред. М. Джоунса. М.: Мир; 1982. 440 с.
3. Лыткин А. И., Черников В. В., Крутова О. Н., Смирнова Д. К. Стандартная энтальпия растворения кристаллического DL – валил – DL – лейцина в воде и водных растворах КОН. *Журнал физической химии*. 2019;93(9): 1338. <https://doi.org/10.1134/s0044453719090127>
4. Рыжкина И. С., Муртазина Л. И., Киселева Ю. В., Коновалов А. И. Свойства супрамолекулярных наноассоциатов, образующихся в водных растворах низких и сверхнизких концентраций биологически активных веществ. *Доклады АН*. 2009;428(4): 487–491. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12902448>
5. Баделин В. Г., Смирнов В. И., Межевой И. Н. Зависимость энтальпий гидратации аминокислот и олигопептидов от их молекулярной структуры. *Журнал физической химии*. 2002;76(7): 1299–1302. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44546289>
6. Бекенева А. В., Кустов А. В., Королев В. П. Энтальпия растворения фенилаланина в воде. *Журнал физической химии*. 2004;78(11): 1927. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17596090>
7. Котова Д. Л., Бейлина Д. С., Крысанова Т. А. Термохимические характеристики растворения гистидина. *Журнал физической химии*. 2004;78 (3): 458–461. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17422734>
8. Гурская Г. В. *Структура аминокислот*. М: Наука; 1966. 159 с.
9. Амелин В. Н., Лейкин Ю. А. Калориметрия ионных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ; 1991. 102 с.
10. Перельгин И. С., Кимтис Л. Л., Чижик В. И., ... Крестов Г.А. *Экспериментальные методы химии растворов. Спектроскопия и калориметрия*. М.: Наука; 1995. 380 с.
11. Дерффель К. *Статистика в аналитической химии*. М.: Мир; 1998. 268 с.
12. Мищенко К. П., Полторацкий М. Л. *Вопросы термодинамики и строения водных растворов и неводных растворов электролитов*. Л.: Химия. 1976. 327 с.
13. Parker V. B. *Tables of chemical and thermodynamic properties*. Wash.: MS Depart of Commerce Nat.. Bur. of Stand. NSRDS – NBS 2. 1982. p. 319.

14. Котова Д. Л., Рожнова О. И., Селеменев В. Ф., Перегудов Ю. С. Термохимические характеристики растворения цистеина в воде. *Журнал физической химии*. 2000;74(12): 2269–2271. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26449228>

15. Райхард К. *Растворители и эффекты среды в органической химии*. М.: Мир. 1991. 763 с.

16. Уилсон К., Уолкер Дж. *Принципы и методы биохимии и молекулярной биологии* / Под ред. А. В. Левашова, В. И. Тишкова. М: Лаборатория знаний. 2021. 848 с.

17. Белоусов В. П., Панов М. Ю. *Термодинамика разбавленных растворов*. Л.: Химия. 1982. 240 с.

18. Васильев А. В., Гриненко Е. В., Шукин А. О., Федупина Т. Г. *Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений*: учебное пособие. СПб: СПбГЛТА. 2007. 54 с.

19. Гамбург Ю. Д. *Химическая термодинамика*: учебное пособие. М.: Лаборатория знаний. 2016. 237 с.

### Информация об авторах

*Крысанова Татьяна Анатольевна*, к. х. н., доцент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1720-6358>  
takrys@yandex.ru

*Котова Диана Липатьевна*, д. х. н., профессор, профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6060-088X>

*Давыдова Екатерина Геннадьевна*, к. х. н., доцент кафедры химии и химической технологии материалов, Воронежский государственный технический университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6658-0835>  
davkat@mail.ru

*Крысанов Вячеслав Александрович*, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6580-1939>  
krysanov@chem.vsu.ru

*Поступила в редакцию 05.10.2022; одобрена после рецензирования 01.11.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 23.03.2023.*



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.64:546.725+546.05

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10975>**Формирование в процессе глицин-нитратного горения и магнитные свойства наночастиц  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$** **Е. И. Лисунова<sup>1</sup>, Н. С. Перов<sup>2</sup>, В. О. Миттова<sup>3</sup>, Х. В. Буи<sup>4</sup>, А.Т. Нгуен<sup>5</sup>, Б. В. Сладкопцев<sup>1</sup>✉, Ю. А. Алехина<sup>2</sup>, В. Ф. Кострюков<sup>1</sup>, И. Я. Миттова<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 2, Москва 119991, Российская Федерация<sup>3</sup>Учебный университет Геомеди  
4 ул. Царя Соломона П.0114, Тбилиси, Грузия<sup>4</sup>Сайгонский университет, педагогический факультет,  
ул. Ан Дуонг Вьонг, 273, округ 3, район 5, Хошимин, Вьетнам<sup>5</sup>Педагогический университет Хошимина, химический факультет,  
Хошимин 700000, Вьетнам**Аннотация**

Целью работы был синтез нанокристаллов  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.1; 0.15; 0.2; 0.3; 0.5$ ) в условиях самораспространяющейся волны глицин-нитратного горения, их характеристика и установление влияния допирования  $\text{Ni}^{2+}$  феррита иттрия на магнитные свойства нанопорошков.

Описана технология синтеза наночастиц ортоферрита иттрия (с допированием ионами  $\text{Ni}^{2+}$  и без него) методом глицин-нитратного горения при соотношении G/N = 1 и 1.5 без добавления в реакционную смесь гелеобразователя и с применением этиленгликоля/глицерина. Для характеристики нанопорошков на основе  $\text{YFeO}_3$  определены: фазовый состав и кристаллическая структура, размер и структура частиц нанокристаллов, элементный состав образцов, магнитные характеристики.

Термический отжиг синтезированных образцов в режиме 800 °С, 60 мин приводит к формированию основной фазы о- $\text{YFeO}_3$ . Недопированные образцы ортоферрита иттрия характеризуются диаметром частиц в интервале 5–185 нм в зависимости от используемого гелеобразователя. Для  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  характерны частицы преимущественно округлой формой с размером от 24 до 31 нм, имеет место немонотонный характер зависимости среднего диаметра частиц от содержания допанта: по мере увеличения количества вводимого допанта средний размер кристаллитов имеет тенденцию к уменьшению. Нанопорошки недопированного ортоферрита иттрия проявляют антиферромагнитное поведение магнитной восприимчивости при изменении температуры. Изменение магнитных свойств нанокристаллических порошков  $\text{YFeO}_3$ , допированных никелем, обусловлено встраиванием  $\text{Ni}^{2+}$  в положение  $\text{Fe}^{3+}$ , что приводит к формированию материала с более выраженными магнитномягкими свойствами при степени замещения 0.1. Для образцов с большими степенями замещения ( $x = 0.15$  и  $0.3$ ) также характерно парамагнитное поведение при температурах выше 100 К.

**Ключевые слова:** нанокристаллы, ортоферрит иттрия, никель, допирование, глицин-нитратное горение

**Источник финансирования:** исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90048 Аспиранты.

✉ Сладкопцев Борис Владимирович, e-mail: dp-kmins@yandex.ru

© Лисунова Е. И., Перов Н. С., Миттова В. О., Буи Х. В., Нгуен А.Т., Сладкопцев Б. В., Алехина Ю. А., Кострюков В. Ф., Миттова И. Я., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.



**Благодарности:** проведенные исследования выполнены на приборах ЦКПНО ВГУ, а также на установках кафедры магнетизма МГУ им. М. В. Ломоносова, приобретенных за счет средств Программы развития МГУ.

**Для цитирования:** Лисунова Е. И., Перов Н. С., Миттова В. О., Буи Х. В., Нгуен А.Т., Сладкопепцев Б. В., Алехина Ю. А., Кострюков В. Ф., Миттова И. Я. Формирование в процессе глицин-нитратного горения и магнитные свойства наночастиц  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 61–71. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10975>

**For citation:** Lisunova E. I., Perov N. S., Mittova V. O., Vuong B. X., Nguyen A. T., Sladkoptev B. V., Alekhina Yu. A., Kostryukov V. F., Mittova I. Ya. Formation during glycine-nitrate combustion and magnetic properties of  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  nanoparticles. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 61–71. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10975>

## 1. Введение

Получение нанокристаллических перовскитоподобных ортоферритов редкоземельных элементов (РЗЭ), а также твердых растворов и композиционных материалов на их основе, в настоящее время является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений исследований наук о материалах [1–5]. Интерес к этому классу неорганических веществ во многом связан с возможностью применения присущих ортоферритам РЗЭ как мультиферроикам практически важных для использования в области хранения данных, газовых сенсоров, топливных ячеек свойств [6–8].

Одним из ярких представителей этого класса является  $YFeO_3$ , многообразие важных функций которого (мультиферроик, полупроводник, фотокатализатор в видимой области света и т. п.) дополняется экономической целесообразностью использования материалов на его основе ввиду наибольшей распространенности иттрия среди всего ряда РЗЭ [9–11]. Нанопорошки  $YFeO_3$  могут быть получены методами соосаждения [12], гидротермального синтеза [13], золь-гель технологии и другими [14, 15].

Склонность наночастиц к агломерации является важным фактором, влияющим на размер кластеров, находящихся в растворе, а значит и на их физико-химические свойства [15–18]. В последнее время активно применяется метод получения сложнооксидных систем в волне горения, и, в частности, глицин-нитратный синтез (ГНС), позволяющий обеспечить высокую химическую однородность веществ за счет смешения исходных компонентов на молекулярном уровне при относительно невысоких температурах [19–22]. Основное преимущество данного метода заключается в достижении узкого распределения частиц по размерам и, вероятно, поэтому ГНС активно применяется на практике при синтезе нанокристаллического  $YFeO_3$  [23, 24]. Однако до сих пор остается неизученным влияние гелеобразователей на процесс формирования нанокристаллов ортоферрита иттрия (с допирова-

нием и без него) в условиях самораспространяющейся волны глицин-нитратного горения, их размер, структуру и магнитные свойства получаемой композиции.

Особое внимание уделяется изучению магнитных свойств ортоферрита иттрия, допированного двухзарядными катионами [25–28]. Например, в [29] показано, что допирование  $YFeO_3$  кобальтом обеспечивает рост магнитной проницаемости материала и уширение петли гистерезиса, что вызвано увеличением скоса магнитных моментов атомов в антиферромагнетиках. В связи с этим для допирования феррита иттрия был выбран катион переходного элемента  $Ni^{2+}$  с дефектной  $d$ -оболочкой. Из-за сходства физико-химических свойств и близости размерных параметров по системе радиусов Шеннона ( $r(Ni^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$ ) никель, вероятнее всего, должен занимать позиции железа в решетке феррита ( $r(Fe^{3+}) = 0.65 \text{ \AA}$ ) [30].

В этой связи целью работы стал синтез нанокристаллов  $YFeO_3$  и  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  в условиях самораспространяющейся волны глицин-нитратного горения, их характеристика и установление влияния допирования  $Ni^{2+}$  феррита иттрия на магнитные свойства нанопорошков.

## 2. Экспериментальная часть

Исходными реагентами служили нитраты железа (III) и иттрия –  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  («ч.») и  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  («х. ч.»), глицин (аминоуксусная кислота)  $C_2H_5NO_2$  («ч. д. а.»), количество которого по отношению к нитратам металлов G/N варьировалось от 1 до 1.5. В качестве гелеобразователей в общем случае применяют многоатомные спирты, за счет которых происходит полиэтерификация хелатов, в настоящей работе эту роль выполняли глицерин  $C_3H_5(OH)_3$  и этиленгликоль  $C_2H_4(OH)_2$ , оба – «ч. д. а.». Вследствие этого достигается равномерное распределение ионов металлов Y (III) и Fe (III) в исходном прекурсор, при последующей термообработке которого образуется порошок сложного оксида, отвечающий основной фазе  $YFeO_3$ .

Методика синтеза нанокристаллов состояла в следующем. В 200 мл дистиллированной воды растворяли  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и  $C_2H_5NO_2$ . В раствор нитратов металлов, помимо глицина вводили этиленгликоль или глицерин. Количество гелеобразователя изменяли в зависимости от основных компонентов  $G/N = 1$  и  $G/N = 1.5$  соответственно. Кипячение продолжалось 120 минут. Образовавшийся гель подвергали термическому нагреву, в результате чего развивалась самоподдерживающаяся экзотермическая реакция с участием глицина (аминоуксусная кислота). Конечный продукт (в виде порошка) отжигали в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 60 минут. Такие параметры термического отжига были выбраны на основании ранее полученных нами результатов по формированию методом соосаждения допированных никелем нанокристаллов  $YFeO_3$  [31]. Там же показано, что в этих условиях происходит образование однофазного продукта ортоферрита иттрия со структурой перовскита с размерами частиц до 160 нм. Дальнейшее увеличение температуры и времени отжига нежелательно, так как это приводит к укрупнению частиц и их агломерации.

Фазовый состав и кристаллическую структуру синтезированных образцов устанавливали методом рентгеновской дифракции (РФА, дифрактометр Thermo ARL X'tra ( $CuK_\alpha$  излучение,  $\lambda = 0.154018$  нм,  $2\theta = 20 - 70^\circ$ , шаг =  $0.02^\circ$ ). Размер частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, Carl Zeiss LIBRA 120). Для установления элементного состава образцов использовали локальный рентгеноспектральный микроанализ (ЛРСМА, растровый электронный микроскоп JEOL-6580LV с системой энергодисперсионного микроанализа INCA 250).

Измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости до гелиевых температур были проведены на PPMS (Physical properties measurement system). На этой же установке были измерены петли гистерезиса образца 5 (см. ниже) с ферромагнитным упорядочением в полях до 6.4 МА/м. Магнитные свойства остальных образцов измеряли на вибрационном магнитометре LakeShore модель 7407. Образцы запаивали в полиэтиленовые капсулы размером порядка 4×4 мм и ламинировали, чтобы предотвратить движение частиц порошка в процессе измерений. Капсулы закрепляли на держателе магнитометра с помощью тефлоновой ленты.

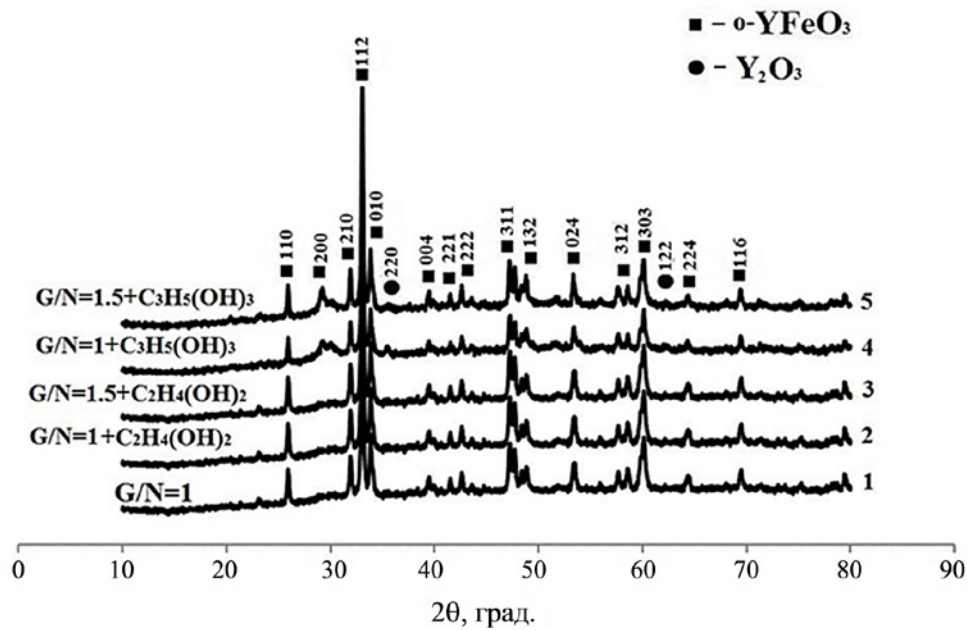
Магнитное поле в процессе измерений прикладывалось в плоскости капсулы. Измерения вели в криостате при температурах 100 и 300 К.

### 3. Результаты и обсуждение

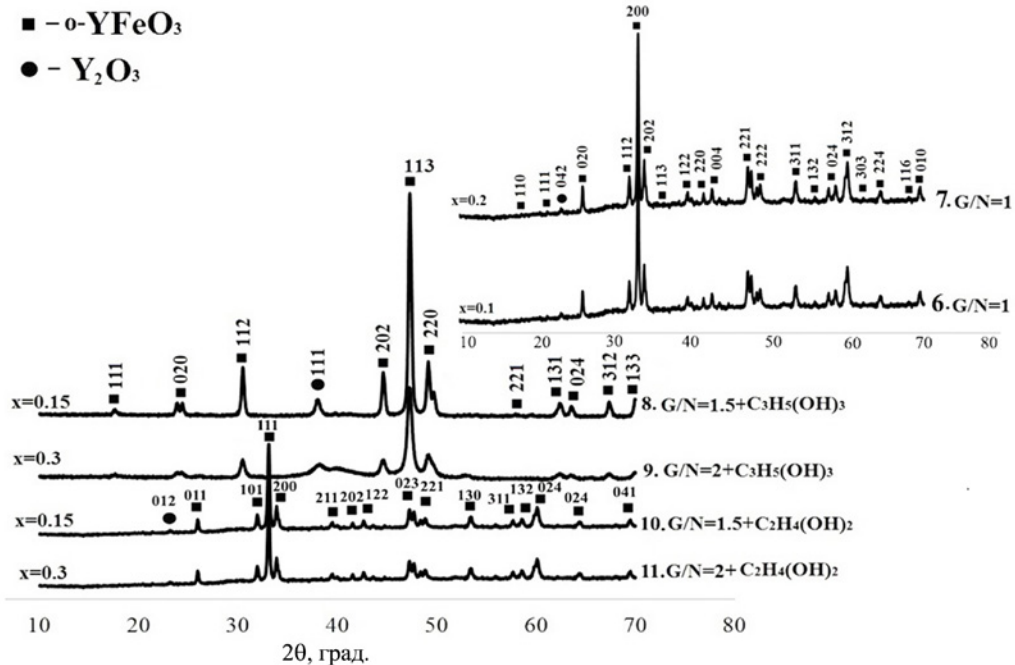
Из данных РФА (рис. 1) следует, что термический отжиг при температуре 800 °С в течение 60 минут недопированных образцов, синтезированных в условиях глицин-нитратного горения при соотношении  $G/N = 1$  без добавления в реакционную смесь гелеобразователя (дифрактограмма 1) и с добавлением этиленгликоля при соотношениях  $G/N = 1$  и  $G/N = 1.5$  (дифрактограммы 2 и 3), приводит к формированию порошков ортоферрита иттрия. В то же время, как для  $G/N = 1$ , так и для  $G/N=1.5$  с использованием глицерина в качестве гелеобразователя, помимо основной фазы  $YFeO_3$  (№№ карт: 48-0529 и 39-1489) установлено наличие примеси  $Y_2O_3$  (№ карты: 20-1412), что следует из дифрактограмм 4 и 5 на рис. 1 (см. табл. 1).

На дифрактограммах образцов феррита иттрия (рис. 2, начало нумерации на рис. 1, дифрактограммы 6 и 7), допированного  $Ni^{2+}$ , в условиях глицин-нитратного горения при  $G/N = 1$  без использования гелеобразователей с последующим термическим отжигом в режиме 800 °С, 60 минут наблюдаются пики основной фазы – ортоферрита иттрия (№№ карт: 48-0529 и 39-1489). Помимо рефлексов основной фазы на дифрактограммах № 6 и № 7 присутствует незначительный по интенсивности один примесный пик оксида иттрия (№ карты: 20-1412). В случае использования глицерина (рис. 2, дифрактограммы № 8 и № 9) и этиленгликоля (рис. 2, дифрактограммы № 10 и № 11) в качестве гелеобразователей установлено наличие основной фазы ортоферрита иттрия и присутствие незначительного количества пиков, которые относятся к оксиду  $Y_2O_3$  (рис. 2).

Определение размера частиц нанопорошков  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0.1; 0.15; 0.2; 0.3; 0.5$ ), по данным об уширении линий рентгеновской дифракции (расчет по формуле Шеррера) и просвечивающей электронной микроскопии дало следующие результаты (табл. 2). Расчет по формуле Шеррера (РФА) показал, что при увеличении  $x$  от 0.1 до 0.3  $D_{ср}$  нанокристаллов изменяется от  $27 \pm 2$  нм до  $47 \pm 4$  нм соответственно (РФА). Как следует из данных ПЭМ, наночастицы феррита иттрия, допированного никелем, с номинальной степенью допирования  $x = 0.15$  при  $G/N = 1.5$  с добавлением этиленгликоля (рис. 3а) и глицерина (рис. 3б) характеризуются преимущественно сферической



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы порошков  $YFeO_3$ , полученных глицин-нитратным методом, с различным соотношением компонентов G/N и разными гелеобразователями после термического отжига в режиме 800 °С, 60 мин: 1 – G/N = 1 без добавления гелеобразователя; 2, 3 – G/N = 1 и 1.5 соответственно, гелеобразователь – этиленгликоль  $C_2H_4(OH)_2$ ; 4, 5 – G/N = 1 и 1.5, гелеобразователь – глицерин  $C_3H_5(OH)_3$

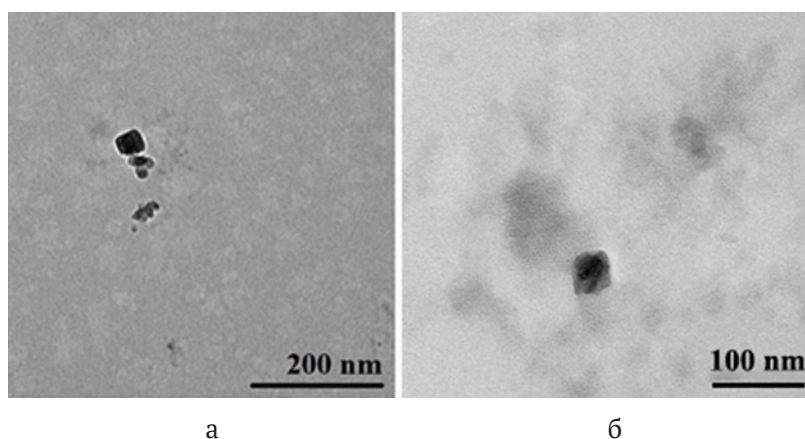


**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы порошков, термически отожжённых в режиме 800 °С, 60 мин: 6 –  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0.1$ ) при G/N = 1 без добавления гелеобразователя; 7 –  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0.2$ ) при G/N = 1 без добавления гелеобразователя; 8 –  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0.15$ ) при G/N = 1.5, гелеобразователь – глицерин  $C_3H_5(OH)_3$ ; 9 –  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0.3$ ) при G/N = 2, гелеобразователь – глицерин  $C_3H_5(OH)_3$ ; 10 –  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0.15$ ) при G/N = 1.5, гелеобразователь – этиленгликоль  $C_2H_4(OH)_2$ ; 11 –  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0.3$ ) при G/N = 2, гелеобразователь – этиленгликоль  $C_2H_4(OH)_2$



**Таблица 1.** Результаты рентгенофазового анализа нанопорошков  $YFeO_3$  и  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ 

№	Состав	G/N	Гелеобразователь	Дополнительная фаза
1	$YFeO_3$	1	–	–
2	$YFeO_3$	1	$C_2H_4(OH)_2$	–
3	$YFeO_3$	1.5	$C_2H_4(OH)_2$	–
4	$YFeO_3$	1	$C_3H_5(OH)_3$	$Y_2O_3$
5	$YFeO_3$	1.5	$C_3H_5(OH)_3$	$Y_2O_3$
6	$YFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$	1	–	$Y_2O_3$
7	$YFe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$	1	–	$Y_2O_3$
8	$YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$	1.5	$C_3H_5(OH)_3$	$Y_2O_3$
9	$YFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$	2	$C_3H_5(OH)_3$	$Y_2O_3$
10	$YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$	1.5	$C_2H_4(OH)_2$	$Y_2O_3$
11	$YFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$	2	$C_2H_4(OH)_2$	$Y_2O_3$

**Рис. 3.** ПЭМ-изображения (а, б) порошка состава  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0.15$ ), в соотношении G/N = 1.5, гелеобразователь –  $C_2H_4(OH)_2$  (а, Образец № 10) и  $C_3H_5(OH)_3$  (б, образец № 8), отжиг – 800 °С, 60 мин

формой, их диаметр находится в пределах от 4 до 50 нм (рис. 3).

Из табл. 2 следует, что полученные данные показывают немонотонный характер зависимости  $D_{ср}$  от содержания допанта. По мере увеличения количества вводимого допанта средний размер кристаллитов имеет тенденцию к уменьшению, такой спад, возможно, может быть вызван особенностями химического строения гелеобразователей (этиленгликоль/глицерин).

Результаты исследования элементного состава методом локального рентгеноспектрального микроанализа приведены в табл. 3.

Определение элементного состава образцов показало, что реальное содержание каждого элемента в них довольно близко к их номинальному составу (табл. 4).

Полевые зависимости намагниченности недопированных образцов, синтезированных без

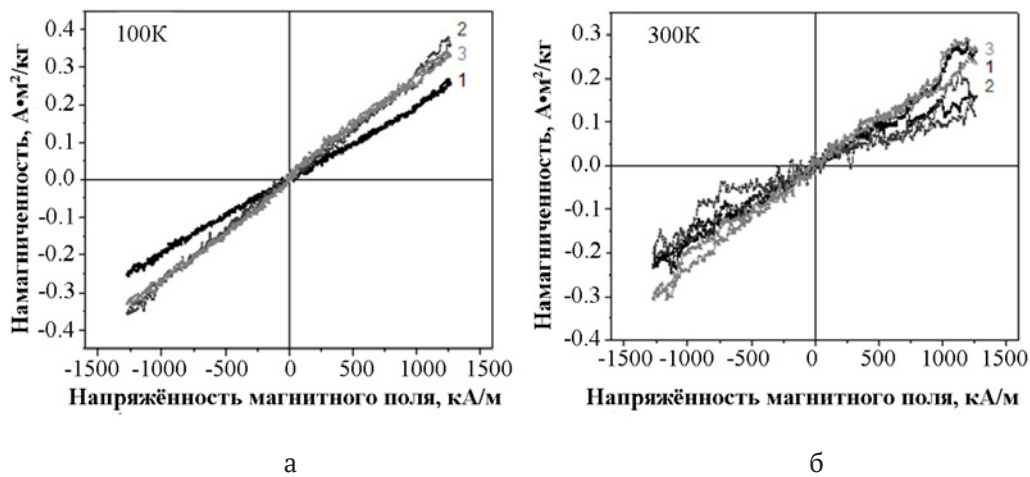
использования гелеобразователя и с добавлением этиленгликоля, показаны на рис. 4–5. Магнитного насыщения (флип-перехода) образцы в поле 1270 кА/м при  $T = 100$  К (рис. 4а) и 300 К (рис. 4б) не достигают. Полевые зависимости удельной намагниченности имеют вид прямых (шумы на зависимостях в первую очередь связаны с малостью измеряемых значений намагниченности), максимальные измеренные значения намагниченности для данных образцов в поле 1270 кА/м лежали в диапазоне 0.25–0.36 А·м<sup>2</sup>/кг при температуре 100 К и 0.12–0.30 А·м<sup>2</sup>/кг при температуре 300 К (табл. 5). Магнитные свойства образцов сравнимы с таковыми для чистой фазы  $YFeO_3$ , синтезированной методом осаждения [32], удельная намагниченность которого в магнитном поле такой же величины составляет  $J = 0.242$  А·м<sup>2</sup>/кг. В приведенном диапазоне магнитных полей и температур материал

**Таблица 2.** Средний диаметр нанокристаллов  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0.1; 0.15; 0.2; 0.3$ ) после отжига при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 60 мин

Метод определения	$D_{cp}$ , нм					
	образец № 6 ( $x = 0.1$ )	образец № 7 ( $x = 0.2$ )	образец № 8 ( $x = 0.15$ )	образец № 10 ( $x = 0.15$ )	образец № 9 ( $x = 0.3$ )	образец № 11 ( $x = 0.3$ )
РФА	27±2	40±4	24±2	40±4	47±4	26±2
ПЭМ	31±3	26±2	17±5	31±2	24±9	28±5

**Таблица 3.** Результаты ЛРСМА и погрешность определения содержания элементов в образцах  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ , полученных методом глицин-нитратного горения, после термического отжига в режиме  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 60 мин

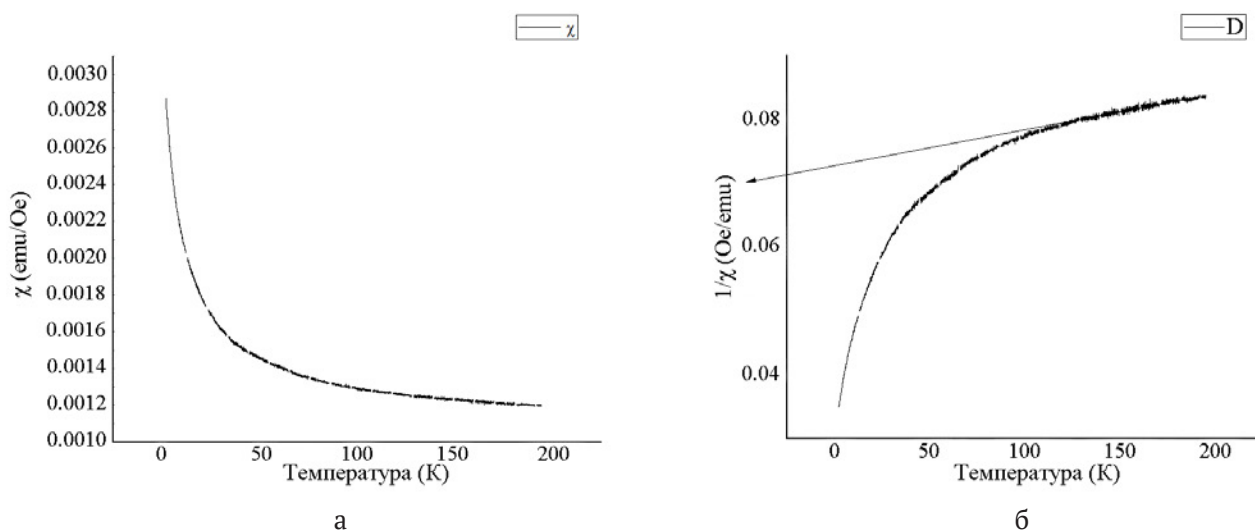
Образец №	Номинальный состав образцов	Элементный состав, ат. %				
		Y	Ni	Fe	O	C
6	x	15.9±1.8	0.8±0.1	11.9±0.6	55.0±3.4	16.0±1.0
7	0.1	13.1±1.6	2.3±0.2	10.9±0.6	58.6±3.8	15.1±1.0
8	0.2	10.1±1.4	3.1±0.2	6.8±0.4	63.0±4.5	17.0±1.2
9	0.15	10.1±1.4	3.1±0.2	6.8±0.4	61.0±4.5	19.0±1.2
10	0.3	18.4±1.8	1.1±0.1	14.2±0.6	50.9±2.8	15.3±0.9
11	0.15	18.4±1.8	1.3±0.1	14.2±0.6	50.8±2.8	15.3±0.9



**Рис. 4.** Петли гистерезиса при а) 100 К и б) 300К образцов  $YFeO_3$  (отжиг в режиме  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 60 мин), синтезированных при соотношениях компонентов:  $G/N = 1$  без добавления гелеобразователя (1) и  $G/N = 1$  и 1.5 с добавлением этиленгликоля (2, 3)

демонстрирует парамагнитное поведение. При этом температурные зависимости намагниченности свидетельствуют о существовании антиферромагнитного типа упорядочения при низких температурах. Линейная аппроксимация участка кривой пересекает ось абсцисс в области отрицательных значений, что свидетельствует о наличии порядка антиферромагнитного типа (рис. 5б). Максимум прямой зависимости восприимчивости, соответствующий температуре Нееля, может наблюдаться при температуре менее 2 К, однако существование локального упорядочения может наблюдаться вплоть до 100 К.

Согласно литературным данным феррит иттрия является слабым ферромагнетиком, демонстрирующим явление спиновой переориентации – поворота оси антиферромагнетизма под действием магнитного поля [15]. Магнитные свойства недопированного образца 5, синтезированного с добавлением глицерина в качестве гелеобразователя при  $G/N = 1.5$ , в широком диапазоне магнитных полей продемонстрировали наличие широкой петли гистерезиса, свойственной материалам с антиферромагнитным типом упорядочения с нескомпенсированным магнитным моментом (рис. 6). При 2 К полевые зависи-

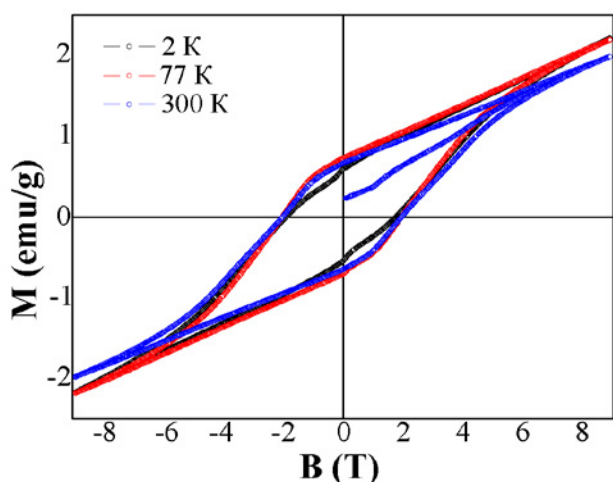


**Рис. 5.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости (а) и обратной восприимчивости (б) для образца 1 из таблицы 5 (для образцов 2 и 3 зависимости аналогичны)

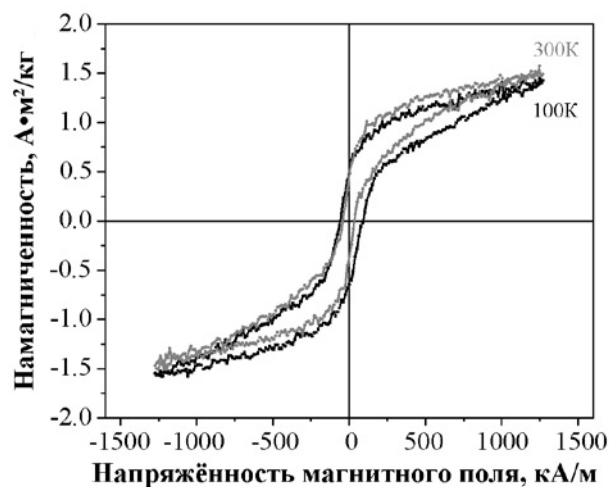
мости намагниченности также демонстрируют перетяжку петли гистерезиса, свидетельствующую о более выраженном явлении спиновой переориентации [15]. Стоит также отметить, что для образцов, синтезированных с использованием глицерина, наблюдалось образование примесной фазы оксида иттрия.

Гистерезис полевых зависимостей наблюдался и для образца ортоферрита иттрия с малой степенью допирования никелем. Для образца со степенью замещения  $x = 0.1$  при  $G/N = 1$  без добавления в реакционную систему гелеобразователя наблюдается гистерезисное поведение в области магнитных полей до 1270 кА/м, свидетельствующее о наличии нескомпенсированного магнитного момента (рис. 7, табл. 6). При этом в

области магнитных полей напряженностью порядка 1000 кА/м наблюдается перегиб полевой зависимости намагниченности, появление которого может свидетельствовать о начале процесса спиновой переориентации, однако сам процесс может наблюдаться лишь при приложении более сильных магнитных полей. Стоит также отметить отсутствие магнитного насыщения образцов в представленном диапазоне магнитных полей. В то же время коэрцитивность в приведенных частных циклах составляла порядка 50–80 кА/м (как при 300 К, так и при 100 К), что составляет величину, на порядок меньшую коэрцитивности недопированного образца при измерениях в аналогичных условиях (порядка 520–550 кА/м). Таким образом, допирование



**Рис. 6.** Петли гистерезиса образца 5, синтезированного с глицерином при разных температурах. При 2 К (черная линия) наблюдается тенденция перехода в антиферромагнитное состояние



**Рис. 7.** Петли гистерезиса образца 6 номинального состава  $YFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$  (отжиг в режиме 800 °С, 60 мин) при  $G/N = 1$  без добавления гелеобразователя

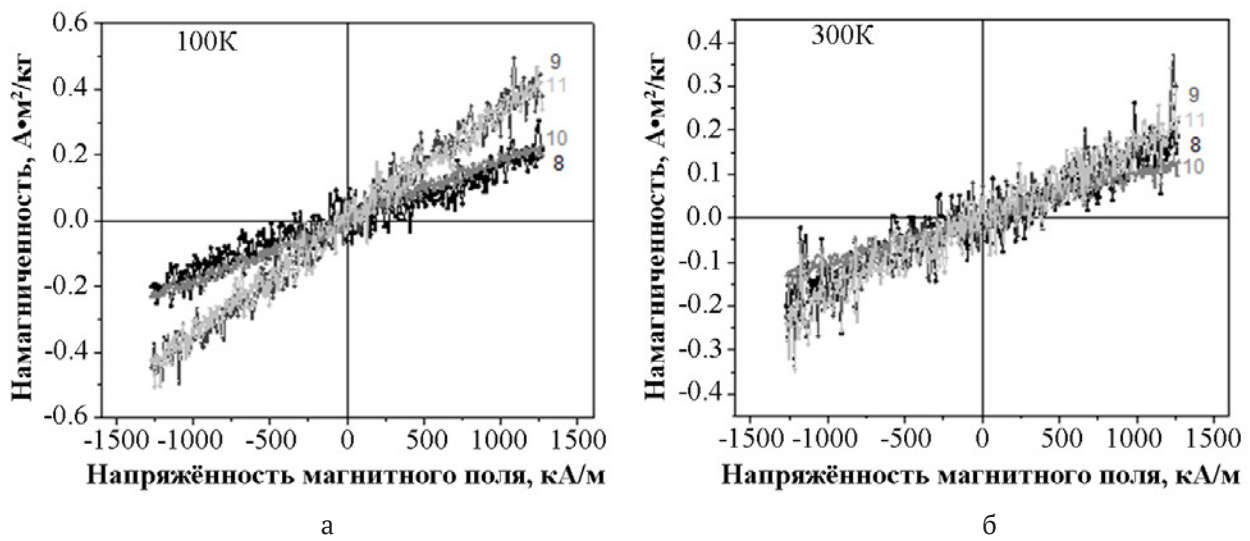


феррита иттрия никелем в малой степени может позволить получить материалы с более магнитномягким поведением нескомпенсированного магнитного момента и меньшими полями спиновой переориентации.

Для образцов с большими степенями замещения ( $x = 0.15, x = 0.3$ ) и полученными с использованием глицерина и этиленгликоля в качестве гелеобразователей в диапазоне магнитных полей до 1270 кА/м наблюдается парамагнитное поведение при температурах выше 100 К с восприимчивостью порядка  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  (рис. 8).

Остальные образцы № 8 и 9  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0.15$  и  $0.3$ ), синтезированные с использованием в качестве гелеобразователя глицерина в соотношении  $G/N = 1.5$  и  $2$  соответственно, а также образцы № 10, 11  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0.15$  и  $0.3$ ), полученные с добавлением этиленгликоля в том же соотношении  $G/N = 1.5$  и  $2$ , демонстрируют парамагнитное поведение.

Таким образом, в процессе формирования нанопорошков ортоферрита иттрия (с допированием и без него) в условиях самораспространяющейся волны глицин-нитратного горения в



**Рис. 8.** Полевые зависимости намагниченности для образцов, термически отожжённых в режиме 800 °С, 60 мин: 8 – номинального состава  $YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$  при  $G/N = 1$  с добавлением глицерина, 9 – номинального состава  $YFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$  при  $G/N = 2$  с добавлением глицерина, 10 – номинального состава  $YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$  при  $G/N = 1.5$  с добавлением этиленгликоля, 11 – номинального состава  $YFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$  при  $G/N = 2$  с добавлением этиленгликоля

**Таблица 4.** Результаты ЛРСМА образцов  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ , полученных методом глицин-нитратного горения, после термического отжига в режиме 800 °С, 60 мин

Образец №	G/N	Гелеобразователь	x	Номинальный состав	Реальный состав
6	1	-	0.1	$YFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$	$YFe_{0.92}Ni_{0.08}O_3$
7	2	-	0.2	$YFe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$	$YFe_{0.83}Ni_{0.17}O_3$
8	1.5	$C_3H_5(OH)_3$	0.15	$YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$	$YFe_{0.75}Ni_{0.25}O_3$
9	2	$C_3H_5(OH)_3$	0.3	$YFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$	$YFe_{0.69}Ni_{0.31}O_3$
10	1.5	$C_2H_4(OH)_2$	0.15	$YFe_{0.85}Ni_{0.15}O_3$	$YFe_{0.79}Ni_{0.21}O_3$
11	2	$C_2H_4(OH)_2$	0.3	$YFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$	$YFe_{0.73}Ni_{0.27}O_3$

**Таблица 5.** Магнитные характеристики недопированных нанопорошков  $YFeO_3$  (отжиг в режиме 800 °С, 60 мин), измеренные при 100 и 300 К

№	G/N	Гелеобразователи	Размер частиц (ПЭМ), нм	J(100К), А·м²/кг	J(300К), А·м²/кг
1	1	-	~5-145	0.26	0.23
2	1	$C_2H_4(OH)_2$	~5-150	0.36	0.16
3	1.5	$C_2H_4(OH)_2$	~20-185	0.33	0.26

**Таблица 6.** Магнитные характеристики в поле 1270 кА/м нанопорошков  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0.1; 0.15; 0.3$ ) после термического отжига в режиме 800 °С, 60 мин, измеренные при 100 и 300 К

№	G/N	Гелеобразователи	Размер частиц (ПЭМ), нм	J(300К), А·м <sup>2</sup> /кг	J(100К), А·м <sup>2</sup> /кг
6	1	–	5-100	0.066	0.145
8	1.5	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	5-35	0.1	0.09
9	2	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	4-55	0.128	0.133
10	1.5	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	5-50	0.056	0.42
11	2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	4-70	0.176	0.092

области стехиометрического параметра G/N от 1 до 2 образуются материалы, проявляющие различные магнитные свойства. Тонкая регулировка магнитных характеристик возможна за счет изменения соотношения компонентов G/N и применения различных гелеобразователей при синтезе нанокристаллов.

#### 4. Заключение

Синтезированы нанокристаллы ортоферрита иттрия (с допированием и без него) в условиях глицин–нитратного горения при соотношении G/N = 1 и 1.5 без добавления в реакционную смесь гелеобразователя и с применением этиленгликоля/глицерина. Установлено, что термический отжиг в течение часа при 800 °С приводит к формированию основной фазы о- $YFeO_3$ . Для недопированных образцов ортоферрита иттрия характерен диаметр частиц порядка 5–185 нм в зависимости от используемого гелеобразователя (ПЭМ). Исследованием магнитных характеристик установлено, что образцы  $YFeO_3$ , синтезированные при участии этиленгликоля как гелеобразователя, характеризуются антиферромагнитным поведением вплоть до крайне низких температур (ниже 2 К), а использование глицерина в качестве гелеобразователя в аналогичном процессе приводит к формированию частиц с нескомпенсированным магнитным моментом, наиболее вероятно, вызванным слабым ферромагнетизмом феррита иттрия, демонстрирующим магнитножесткий отклик. В случае ортоферрита иттрия, допированного  $Ni^{2+}$ , в тех же условиях выявлено, что частицы характеризуются преимущественно округлой формой с размером от 24 до 31 нм (ПЭМ). Изменение магнитных свойств нанокристаллических порошков  $YFeO_3$ , допированных никелем, обусловлено встраиванием  $Ni^{2+}$  ( $r(Ni^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$ ) в положение  $Fe^{3+}$  ( $r(Fe^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$ ), что приводит к формированию материала с более выраженными магнитномягкими свойствами при степени замещения 0.1. Образцы с большими степенями замещения

также демонстрируют парамагнитное поведение при температурах выше 100 К.

#### 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

1. Saukhimov A. A., Hobosyan M. A., Dannangoda G. C., Zhumabekova N. N., Almanov G. A., Kumeikov S. E., Martirosyan K. S. Solution-combustion synthesis and magnetodielectric properties of nanostructured rare earth ferrites. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2015;24(2): 63–71. <https://doi.org/10.3103/S1061386215020065>
2. Попков В. И., Альмяшева О. В., Гусаров В. В. Исследование возможностей управления структурой нанокристаллического ортоферрита иттрия при его получении из аморфных порошков. *Журнал прикладной химии*. 2014;87(10): 1416–1420. <https://doi.org/10.1134/S1070427214100048>
3. Nguyen A. T., Nguyen V. Y., Mittova I. Ya., Mittova V. O., Viryutina E. L., Hoang C. Ch. T., Nguyen Tr. L. T., Bui X. V., Do T. H. Synthesis and magnetic properties of  $PrFeO_3$  nanopowders by the co-precipitation method using ethanol. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020;11(4): 468–473. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-4-468-473>
4. Nguyen A. T., Phan Ph. H. Nh., Mittova I. Ya., Knurova M. V., Mittova V. O. The characterization of nanosized  $ZnFe_2O_4$  material prepared by coprecipitation. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2016;7(3): 459–463. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-3-459-463>
5. Sherstyuk D. P., Starikov A. Yu., Zhivulin V. E., Zhrebtsov D. A., Gudkova S. A., Perov N. S., Alekhina

- Yu. A., Astapovich K. A., Vinnik D. A., Trukhanov A. V. Effect of Co content on magnetic features and SPIN states in Ni – Zn spinel ferrites. *Ceramics International*. 2021;47(9): 12163–12169. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.063>
6. Serrao C. R., Sahu J. R., Ramesha K., Rao C. N. R. Magnetoelectric effect in rare earth ferrites,  $\text{LnFe}_2\text{O}_4$ . *Journal of Applied Physics*. 2008;104(1): 16102. <https://doi.org/10.1063/1.2946455>
7. Xu C., Yang Y., Wang S., Duan W., Gu B., Bellai-che L. Anomalous properties of hexagonal rare-earth ferrites from first principles. *Physical Review B*. 2014;89: 205122. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.205122>
8. Kanhere P., Chen Z. A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. *Molecules*. 2014;19: 19995–20022. <https://doi.org/10.3390/molecules191219995>
9. Ahmad T., Lone I. H., Ansari S. G., Ahmed J., Ahamad T., Alshehri S. M. Multifunctional properties and applications of yttrium ferrite nanoparticles prepared by citrate precursor route. *Materials and Design*. 2017;126: 331–338. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.034>
10. Jabbarzare S., Abdellahi M., Ghayour H., Chami A., Hejazian S. Mechanochemically assisted synthesis of yttrium ferrite ceramic and its visible light photocatalytic and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;688: 1125–1130. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.123>
11. Suthar L., Bhadala F., Roy M. Structural, electrical, thermal and optical properties of  $\text{YFeO}_3$ , prepared by SSR and sol – gel route: a comparative study. *Applied Physics A*. 2019;125: 452. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2743-1>
12. Nguyen A. T., Pham V. N. T., Nguyen T. T. L., Mittova V. O., Vo Q. M., Berezhnaya M. V., Mittova I. Ya., Do Tr. H., Chau H. D. Crystal structure and magnetic properties of perovskite  $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  nanopowders synthesized by co-precipitation method. *Solid State Sciences*. 2019;96: 105922. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.06.011>
13. Popkov V. I., Almjasheva O. V. Formation mechanism of  $\text{YFeO}_3$  nanoparticles under the hydrothermal condition. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2014;5(5): 703–708. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22415667>
14. Бережная М. В., Альмяшева О. В., Миттова В. О., Нгуен А. Т., Миттова И. Я. Синтез золь-гель методом и свойства нанокристаллов  $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ . *Журнал общей химии*. 2018;88(4): 539–544. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32809637>
15. Popkov V. I., Almjasheva O. V., Semenova A. S., Kellerman D. G., Nevedomskiy V. N., Gusarov V. V. Magnetic properties of  $\text{YFeO}_3$  nanocrystals obtained by different soft-chemical methods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017;28: 7163–7170. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6676-1>
16. Shobana M. K., Kwon H., Choe H. Structural studies on the yttrium-doped cobalt ferrite powders synthesized by sol – gel combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012;324: 2245–2248. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.02.110>
17. Nguyen T. A., Pham V. N. T., Le H. T., Chau D. H., Mittova V. O., Nguyen L. T. Tr., Dinh D. A., Nhan Hao T. V., Mittova I. Ya. Crystal structure and magnetic properties of  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  nanomaterials prepared via a simple co-precipitation method. *Ceramics International*. 2019;45: 21768–21772. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.178>
18. Lima E., De Biasi E., Mansilla M. V., Saleta M. E., Granada M., Troiani H. E., Rechenberg H. R., Zysler R. D. Heat generation in agglomerated ferrite nanoparticles in an alternating magnetic field. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2012;46: 045002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/4/045002>
19. Bachina A., Ivanov V. A., Popkov V. I. Peculiarities of  $\text{LaFeO}_3$  nanocrystals formation via glycine-nitrate combustion. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2017;8(5): 647–653. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-5-647-653>
20. Мартинсон К. Д., Кондрашкова И. С., Попков В. И. Получение нанокристаллов  $\text{EuFeO}_3$  методом глицин-нитратного горения. *Журнал прикладной химии*. 2017;90(8): 980–985. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30564178>
21. Popkov V. I., Almjasheva O. V., Nevedomskiy V. N., Panchuk V. V., Semenov V. G., Gusarov V. V. Effect of spatial constraints on the phase evolution of  $\text{YFeO}_3$ -based nanopowders under heat treatment of glycine-nitrate combustion products. *Ceramics International*. 2018;44: 20906–20912. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.097>
22. Лебедев Л. А., Теневич М. И., Попков В. И. Влияние режима растворного горения на структуру, морфологию и размерно-чувствительные фотокаталитические свойства нанопорошков  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 496–503. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10645>
23. Popkov V. I., Almjasheva O. V., Nevedomskiy V. N., Sokolov V. V., Gusarov V. V. Crystallization behaviour and morphological features of  $\text{YFeO}_3$  nanocrystallites obtained by glycine-nitrate combustion. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2015;6(6): 866–874. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2015-6-6-866-874>
24. Попков В. И., Альмяшева О. В. Формирование нанопорошков ортоферрита иттрия  $\text{YFeO}_3$  в условиях глицин-нитратного горения. *Журнал*



прикладной химии. 2014;87(2): 185–189. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42837771>

25. Nguyen A. T., Chau H. D., Nguyen T. T. L., Mittova V. O., Huong D. T., Mittova I. Ya. Structural and magnetic properties of  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0.1 < x < 0.5$ ) perovskite nanomaterials synthesized by coprecipitation method. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2018;9(3): 424–429. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-3-424-429>

26. Нгуен А. Т., Миттова И. Я., Солодухин Д. О., Альмяшева О. В., Миттова В. О., Демидова С. Ю. Золь-гель формирование и свойства нанокристаллов твердых растворов  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ . Журнал неорганической химии. 2014;59(2): 166–171. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14020159>

27. Pomiro F., Gil D. M., Nassif V., Paesano A., Gomez M. I., Guimpel J., Sanchez R. D., Carbonio R. E. Weak ferromagnetism and superparamagnetic clusters coexistence in  $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) perovskites. *Materials Research Bulletin*. 2017;94: 472–482. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.06.045>

28. Томина Е. В., Куркин Н. А., Мальцев С. А. Микроволновый синтез ортоферрита иттрия и допирование его никелем. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(2): 306–312. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/768>

29. Томина Е. В., Даринский Б. М., Миттова И. Я., Чуркин В. Д., Бойков Н. И., Иванова О. В. Синтез нанокристаллов  $\text{YCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  под воздействием микроволнового излучения. *Неорганические материалы*. 2019;55(4): 421–425. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19040158>

30. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. 1976;A32(5): 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

31. Nguyen A. T., Pham V., Chau D. H., Mittova V. O., Mittova I. Ya., Kopejchenko E. I., Nguyen L. T. Tr., Bui V. X., Nguyen A. T. P. Effect of Ni substitution on phase transition, crystal structure and magnetic properties of nanostructured  $\text{YFeO}_3$  perovskite. *Journal of Molecular Structure*. 2020;1215: 12829. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128293>

32. Бережная М. В., Миттова И. Я., Перов Н. С., Альмяшева О. В., Нгуен А. Т., Миттова В. О., Бессалова В. В., Вириутина Е. Л. Формирование нанопорошков феррита иттрия, допированного цинком, золь-гель методом. *Журнал неорганической химии*. 2018;63(6): 706–711. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18060077>

### Информация об авторах

Лисунова Евгения Игоревна, аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8657-2135>  
kopejchenko00@mail.ru

Перов Николай Сергеевич, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой магнетизма физического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0757-4942>  
perov@magn.ru

Миттова Валентина Олеговна, PhD, профессор, Научно-исследовательский институт экспериментальной и клинической медицины, Лаборатория молекулярной медицины, Учебный университет Геомеди (Тбилиси, Грузия).

<https://orcid.org/0000-0002-9844-8684>  
valentina.mittova@geomedi.edu.ge

Сладкопеев Борис Владимирович, к. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0372-1941>  
dp-kmins@yandex.ru

Хуан Вонг Буи, к. х. н., преподаватель педагогического факультета университета Сайгона (Хошимин, Вьетнам).

<https://orcid.org/0000-0002-3757-1099>  
bxvuong@sgu.edu.vn

Ань Тьен Нгуен, к. х. н., заведующий кафедрой общей и неорганической химии педагогического университета Хошимина (Хошимин, Вьетнам).

<https://orcid.org/0000-0002-4396-0349>  
tienna@hcmue.edu.vn

Алехина Юлия Александровна, научный сотрудник кафедры магнетизма Физического факультета Московского Государственного Университета имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1776-5782>  
Ya.alekhina@physics.msu.ru

Кострюков Виктор Федорович, д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5753-5653>  
vc@chem.vsu.ru

Миттова Ирина Яковлевна, д. х. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6919-1683>  
imittova@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2022; одобрена после рецензирования 12.09.2023; принята к публикации 15.09.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.65

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10976>

## Активность и стабильность PtCo/C электрокатализаторов окисления спиртов

Д. К. Мауэр<sup>✉</sup>, С. В. Беленов, А. Ю. Никулин, Н. В. Топорков

Южный федеральный университет,

ул., Большая Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону 344006, Российская Федерация

### Аннотация

Данное исследование рассматривает жидкофазный синтез PtCo/C катализаторов с различной массовой долей металлов и соотношением Pt:Co на основе CoO<sub>x</sub>/C композитных носителей. Цель статьи – изучить активность в реакциях окисления метанола и этанола PtCo/C электрокатализаторов различного состава и сравнить их характеристики с коммерческими PtRu/C и Pt/C аналогами.

Синтезированы PtCo/C катализаторы с соотношением Pt:Co – 1:1 и 3:1. Определена величина удельной активной поверхности полученных PtCo/C материалов, изучена их активность в реакциях окисления метанола и этанола, устойчивость к отравлению промежуточными продуктами окисления спиртов. Структурные и электрохимические характеристики полученных PtCo/C катализаторов были изучены методами рентгеновской дифракции, циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Было установлено, что PtCo/C материалы с массовой долей платины близкой к 20 % демонстрируют наибольшую активности и стабильность, по сравнению с коммерческими PtRu/C и Pt/C аналогами.

Представленные результаты показывают перспективность использования PtCo/C катализаторов в прямых спиртовых топливных элементах.

**Ключевые слова:** метанольные топливные элементы, этанольные топливные элементы, электрокатализ, реакция окисления этанола, реакция окисления метанола, биметаллические катализаторы

**Источник финансирования:** исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852–2020–0019.

**Для цитирования:** Мауэр Д. К., Беленов С. В., Никулин А. Ю., Топорков Н. В. Активность и стабильность PtCo/C электрокатализаторов окисления спиртов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 72–84. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10976>

**For citation:** Mauer D. K., Belenov S. V., Nikulin A. Y., Toporkov N. V. Activity and stability of PtCo/C electrocatalysts for alcohol oxidation. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 72–84. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10976>

✉ Мауэр Дмитрий Константинович, e-mail: [dima333000@yandex.ru](mailto:dima333000@yandex.ru)

© Мауэр Д. К., Беленов С. В., Никулин А. Ю., Топорков Н. В., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

В последние годы происходит интенсивное развитие технологий топливных элементов (ТЭ), в которых в качестве топлива используют различные спирты. Такое развитие связано с высокой эффективностью, простотой транспортировки и заправки топливом и низким уровнем выброса вредных веществ [1–5]. Однако в настоящее время такие устройства не лишены ряда серьезных недостатков, связанных в первую очередь с замедленным протеканием многостадийных реакций окисления метанола (РОМ) или этанола (РОЭ) [6,7], недостаточной стабильностью катализаторов и способностью противостоять отравлению CO [8, 9]. В настоящее время наиболее распространёнными катализаторами для низкотемпературных водород-воздушных и спиртовых топливных элементов являются наночастицы платины, нанесённые на углеродную сажу [2, 9]. Тем не менее чистая платина на углеродном носителе является недостаточно эффективным катализатором для РОМ и РОЭ из-за быстрого отравления ее поверхности CO и другими продуктами окисления спиртов [8–10]. Исходя из этого, перед исследователями возникает необходимость поиска катализаторов, которые бы обладали более высокой толерантностью к промежуточным продуктам реакции окисления спиртов.

Одним из наиболее перспективных подходов к улучшению характеристик катализаторов является получение биметаллических катализаторов путем легирования Pt некоторыми переходными *d*-металлами, такими как: Co, Ni, Fe, Cu и др. [11–16]. Повышение активности биметаллических платиносодержащих электрокатализаторов может быть объяснено геометрическими факторами (уменьшение межатомного расстояния в кристаллической решетке) [17], изменением энергии *d*-орбиталей платины [18], изменением морфологии поверхности наночастиц [19], обусловленным селективным растворением легирующего компонента [16]. Необходимо отметить, что на данный момент наиболее эффективными биметаллическими катализаторами для РОМ являются PtRu/C катализаторы [3], однако серьезным недостатком таких катализаторов выступает высокая стоимость за счет содержания драгоценных металлов.

Известно, что в автомобилях Mirai [20] компания Toyota использует PtCo/C катализаторы, что свидетельствует о коммерческой перспективности таких систем. Исходя из этого, мы

предполагаем, что PtCo/C также могут быть эффективными в случае РОМ и РОЭ. Так, в работе [21] сплав PtCo с развитой структурой продемонстрировал заметно улучшенную активность в РОМ по таким параметрам как масс-активность, электрохимически активная площадь поверхности (ЭХАП), потенциал начала окисления метанола и долговечность по сравнению с Pt<sub>3</sub>Co, Pt/C и PtRu/C катализаторами. Авторы [22] утверждают, что полученные гидротермальным методом синтеза PtCo наночастицы в форме вогнутых нанокрестов с размерами более 20 нм демонстрируют высокую активность и стабильность в РОМ. При сравнении PtCo/C, PtNi/C и Pt/C катализаторов в работе [23] оба биметаллических катализатора демонстрирует более высокие характеристики, а именно стабильность и активность в РОМ по сравнению с коммерческими катализатором. Также необходимо отметить, что PtCo/C катализатор обладает повышенной стабильностью по сравнению с PtNi/C. Необходимо подчеркнуть тот факт, что разработка катализаторов для окисления этанола из-за сложности механизма окисления и большого количества промежуточных продуктов [24] является трудной задачей. Поэтому для РОЭ часто используют многокомпонентные платиносодержащие катализаторы: PtRuNi/C, PtSnRh/C, PtSn/C, CoPtAu [25–27]. Использование PtCo/C катализаторов в РОЭ на данный момент находится на стадии изучения, существует ряд исследований активности таких катализаторов в РОЭ [28–31]. В работе [28] авторами было установлено, что PtCo и PtMn электрокатализаторы, полученные методом электроосаждения на титановую фольгу, проявляют наибольшую активность в реакции окисления метанола и этанола, по сравнению с чистой платиной. Авторы [29] изучили активность ряда нанесенных на графен PtCo наночастиц с атомным соотношением Pt:Co – 1:1, 1:7 и 1:44 и размером частиц от 1 до 3 нм. В данном исследовании было установлено, что все Pt:Co катализаторы демонстрируют повышенную активность и стабильность в РОЭ по сравнению с наночастицами платины на графене, а наилучшими характеристиками обладает катализатор с соотношением Pt:Co – 1:7. В работе [30] сравнивали активность в РОЭ PtCo/C материалов, полученных различными методами синтеза. Было установлено, что наибольшей активностью обладают PtCo/C катализаторы, полученные с использованием в качестве восстановителя этиленгликоля и боргидрида натрия. В [31] показано, что катализа-



торы в виде нанопроволок состава Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>, полученные гидротермальным методом синтеза, демонстрируют массовую активность в РОЭ выше в 3.69 раза, чем у чистой Pt.

Таким образом, легирование платины некоторыми *d*-металлами является хорошо известным методом, позволяющим значительно повысить характеристики электрокатализаторов в РОМ и РОЭ. Мы полагаем что PtCo/C катализаторы могут быть перспективными для использования в прямых спиртовых топливных элементах.

Исходя из вышеизложенного целью данного исследования было изучить характеристики PtCo/C катализаторов различного состава, полученных на основе композитных CoO<sub>x</sub>/C носителей, и сравнить с коммерческими PtRu/C и Pt/C аналогами.

## 2. Экспериментальная часть

Платинокобальтовые катализаторы получали методом боргидридного синтеза на основе CoO<sub>x</sub>/C носителей с содержанием оксида кобальта – 8 и 25 %, как это было описано в опубликованном ранее исследовании [32]. Состав и структура CoO<sub>x</sub>/C носителей также были представлены ранее [32]. Материалы, полученные на основе носителя с массовой долей оксида кобальта 8 %, обозначили как ПК2 (состав PtCo) и ПК3 (состав Pt<sub>3</sub>Co), а с массовой долей оксида 25 % – ПК1 (состав PtCo).

Массовую долю металлов в полученных образцах определяли методом термогравиметрии по массе несгоревшего остатка. Для этого навеску исследуемого образца помещали в прокаленный тигель с постоянной массой и проводили термообработку при температуре 800 °C в течение 40 минут. При расчете массовой доли Pt и PtCo учитывалось образование оксида Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Соотношение металлов Pt:Co в полученных образцах определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре РФС-001 (НИИ физики ЮФУ, Россия). Условия проведения анализа: напряжение на рентгеновской трубке – 50 кВ, ток – 150 мкА, материал анода – молибден, время набора спектра – 300 с. Регистрацию и обработку рентгеновских флуоресцентных спектров проводили с использованием программного обеспечения UniveRS (ЮФУ, Россия).

Рентгенофазовый состав (РФА) и средний размер кристаллитов определялся методом порошковой рентгенографии на дифрактометре ARL X'TRA (Cu K<sub>α</sub>). Условия эксперимента: ком-

натная температура, интервал углов 2θ от 15 до 55 градусов. Средний размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера [33]:

$$D = K\lambda / (\text{FWHM} \cos \theta),$$

где  $K = 0.98$  – постоянная Шеррера,  $\lambda$  – длина волны монохроматического излучения в Å, FWHM – полная ширина пика на половине высоты (в радианах),  $D$  – средний размер кристаллитов, нм,  $\theta$  – угол отражения в радианах.

Электрохимическое поведение катализаторов изучали методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и хроноамперометрии на потенциостате VesaSTAT 3. Для проведения данного исследования использовали вращающейся дисковый электрод и трехэлектродную ячейку, в качестве противоиэлектрода использовали платиновую проволоку, а в качестве электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод. Все потенциалы в работе даны относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ). Навеску катализатора массой 0.0060 г помещали в смесь 100 мкл 0.5%-го спиртового раствора Nafion и 900 мкл изопропилового спирта («ос.ч.»). Полученную суспензию гомогенизировали в ультразвуке в течение 30 минут, при этом следили, чтобы температура воды не поднималась выше 20 °C, а затем перемешивали на вибрационной платформе в течении 30 мин. Затем на торец дискового электрода наносили аликвоту чернил в объеме 6 мкл и сушили при вращении при комнатной температуре.

Стандартизацию поверхности проводили 0.1 М растворе электролита (HClO<sub>4</sub> Sigma Aldrich), насыщенном аргоном при атмосферном давлении, в диапазоне потенциалов 0.04–1.20 В при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. Определение значения площади электрохимической активной поверхности определяли по формуле:

$$\text{ЭХАП}(\text{CO}_{\text{ад}}) = Q_{\text{CO}} / Rm1000,$$

где  $Q_{\text{CO}}$  – количество электричества, затраченного на окисление монослоя хемосорбированного СО на вольтамперограмме, измеренного при скорости развертки потенциала 20 мВ/с в аналогичных условиях [5];  $R$  – количество электричества, затрачиваемое на окисление СО (420 мкКл/см<sup>2</sup>);  $m$  – масса Pt на электроде (г).

Оценку активности катализаторов в РОМ проводили в 0.1 М HClO<sub>4</sub> с добавлением раствора метанола для достижения концентрации 0.5 М CH<sub>3</sub>OH. ЦВА регистрировались аналогичным образом, как при определении ЭХАП, при этом для оценки активности использовали общепри-

нятые параметры [5]:  $Q_{\text{СН}_3\text{ОН}}$  – количество электричества, затраченное на окисление метанола на прямом ходу развертки потенциала; а также  $I_{\text{макс}}$  – максимальная плотность тока на прямом ходу развертки потенциала и  $E_{\text{нач}}$  – потенциал начала окисления прямого анодного пика. Для оценки толерантности материалов к СО использовали метод хроноамперометрии, по которому оценивали значения токов в начальный и конечный момент времени эксперимента. Для этого при постоянном потенциале 0.6 В регистрировались кривые спада тока в течение 30 минут. Для количественного выражения толерантности к СО использовали коэффициент  $\delta_{\text{СО}}$  (коэффициент долгосрочного отравления СО) [34]

ПЭМ-анализ состава и микроструктуры катализаторов проводили на микроскопе FEI Tecnai G2 F20S-TWIN TMP с приставкой EDAX, работающем при ускоряющем напряжении 200 кВ. Порошки электрокатализатора (0.5 мг) помещали в 1 мл гептана, чтобы приготовить образцы для анализа ПЭМ. Затем суспензию диспергировали с помощью ультразвука, после чего каплю суспензии наносили на медную сеточку, покрытую тонким слоем аморфного углерода. С помощью программного алгоритма eZAF (MThin), реализованного в ПО «EDAX TEAM», рассчитывали концентрации элементов с учетом их интенсивности пиков и сечения выхода вторичного рентгеновского излучения для линий каждого элемента в каждой точке карты.

### 3. Результаты и обсуждение

Для исследования влияния состава и структуры PtCo/C катализаторов на их активность в реакции окисления спиртов методами жидкофазного синтеза были получены PtCo/C катализаторы с различной массовой долей металлической компоненты и соотношением Pt:Co. Рентгеновские дифрактограммы полученных PtCo/C материалов (рис. 1) характеризуются пиками, относящимися к фазам углерода С (002) и платины Pt (111) и Pt (200). Отметим, что все отражения на рентгенограммах характеризуются значительным уширением, что связано с нанодисперсностью материала. Также для всех биметаллических материалов наблюдается смещение пиков Pt (111) и Pt (200) от характерных для фазы платины углов  $2\theta = 39.8$  и  $46.3$  градусов в сторону более высоких значений углов  $2\theta$ . Данный факт связан с уменьшением параметра решетки (табл. 1) вследствие образования твердых растворов Pt:Co и Pt:Ru. По величине параметра кристаллической решетки для твердых растворов полученных PtCo/C материалов был рассчитан состав твердых растворов Pt:Co по закону Вегарда [35] (табл. 1).

На основе данных РФА по уширению отражений с использованием формулы Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов, так для катализаторов ПК2, ПК3 и JM20 рассчитанное значение составило от 2.3 до 2.8 нм (табл. 1), а для катализаторов PtRu/C и ПК1 3.2 и 3.3 нм со-

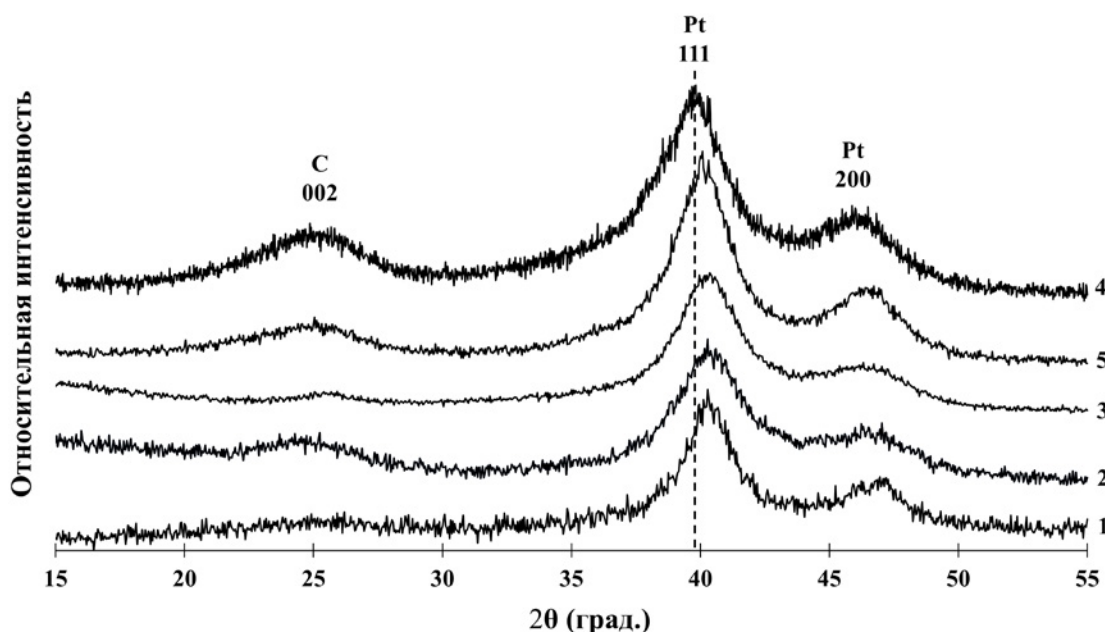


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы платиносодержащих материалов: 1 – ПК1; 2 – ПК2; 3 – ПК3; 4 – коммерческий образец Pt/C (JM20); 5 – коммерческий образец PtRu/C

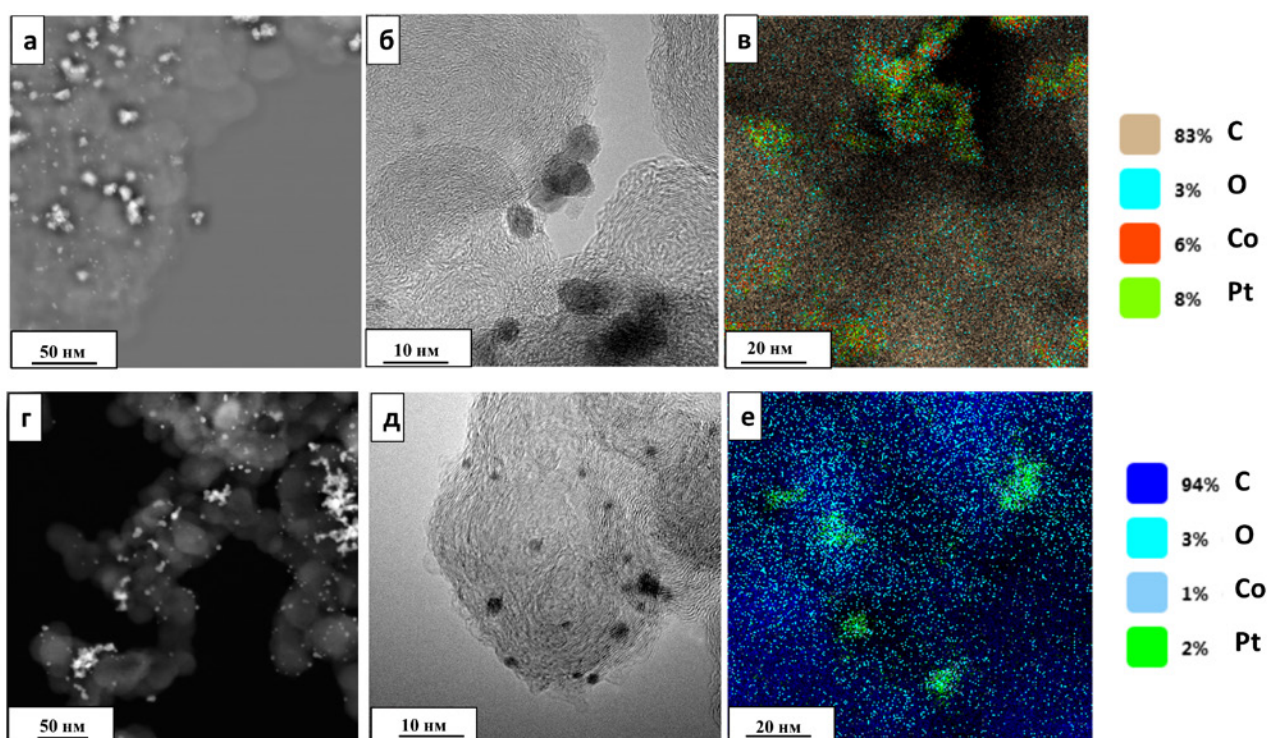
**Таблица 1.** Характеристики материалов ПК, полученных на основе  $\text{CoO}_x/\text{C}$  носителей

Образец	Массовая доля Pt, % масс.	Соотношение металлической компоненты (РФЛА)	Состав металлической компоненты по данным РФА	Параметр кристаллической решетки, Å	Средний размер кристаллитов Pt, нм (XRD)
ПК1	30±0.6	$\text{Pt}_{1.1}\text{Co}_1$	$\text{Pt}_{7.1}\text{Co}$	3.875	3.3±0.3
ПК2	14±0.3	$\text{Pt}_{1.6}\text{Co}_1$	$\text{Pt}_{6.9}\text{Co}$	3.876	2.6±0.2
ПК3	18±0.4	$\text{Pt}_{3.2}\text{Co}_1$	$\text{Pt}_{6.9}\text{Co}$	3.876	2.8±0.2
JM20	20±0.4	–	–	3.923	2.3±0.2
PtRu/C	40±0.8	$\text{Pt}_1\text{Ru}_1$	–	3.851	3.2±0.3

ответственно. Согласно результатам РФЛА атомные соотношения металлов для всех PtCo/C материалов оказались близкими к заложенным на стадии синтеза (табл. 1). Однако необходимо отметить, что состав, рассчитанный по закону Вегарда, значительно отличается от данных по РФЛА, что может быть связано с неполным вхождением кобальта в твердый раствор с платиной (табл. 1). Отметим, что несмотря на различные соотношения Pt и Co по данным РФЛА для полученных PtCo/C материалов, количество кобальта, вошедшего в твердый раствор, практически одинаково и соответствует составу  $\text{Pt}_7\text{Co}$ .

Микроструктура и состав материалов ПК1 и ПК2 были также изучены методом ПЭМ, кроме

того было проведено исследование состава исследуемых образцов методом локального EDAX микроанализа (рис. 2). Фотографии ПЭМ материала ПК2 (рис. 2г, д) демонстрируют равномерное распределение частиц по поверхности углеродного носителя, диаметр одиночных частиц находится в интервале от 1.5 до 3.5 нм, при этом наблюдается ряд крупных агломератов с размером около 10 нм. Для образца ПК1 характерны размеры частиц в интервале от 3 до 5 нм (рис. 2а, б), однако для данного материала наблюдается большое количество крупных агломератов размерами около 20 нм. Средний размер металлических наночастиц как для материала ПК1, так и для материала ПК2, оказался несколько выше,

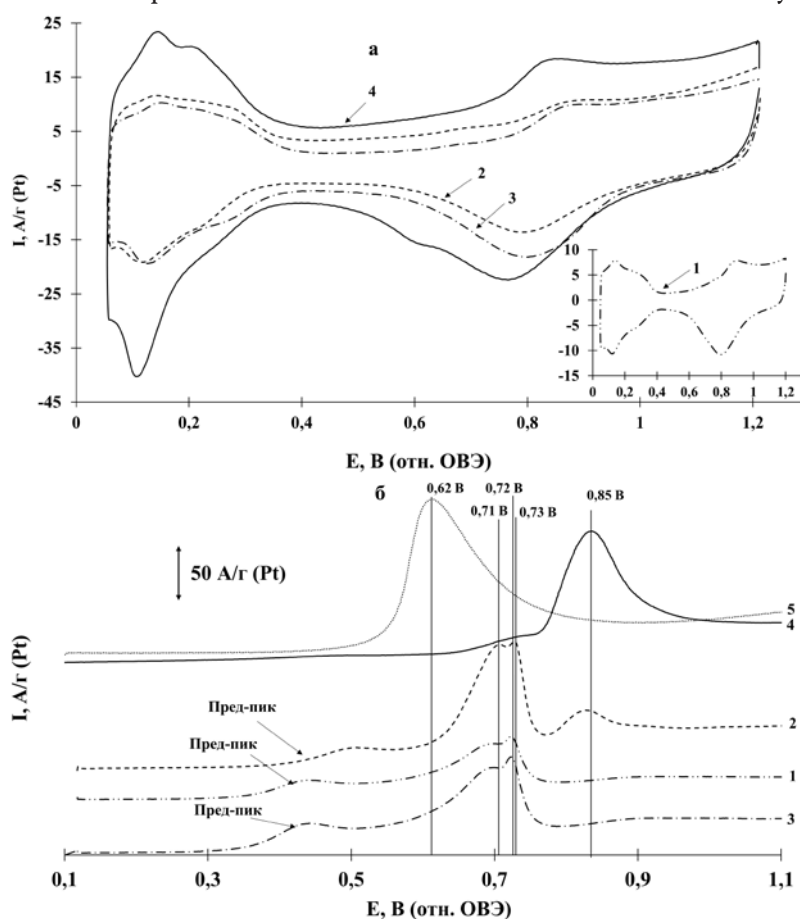
**Рис. 2.** ПЭМ фотографии фрагментов поверхности материала ПК1 (а, б), ПК2 (г, д) и элементное картирование фрагментов поверхности PtCo/C образца ПК1 (в), ПК2 (е)



чем средний размер кристаллитов, определённый по данным РФА. Отметим, что для Pt/C и Pt-M/C материалов типична ситуация, когда средний размер кристаллитов по данным РФА меньше, чем размер металлических наночастиц по данным ПЭМ, и это может быть связано с целым рядом причин [36].

Результаты элементного картирования фрагментов поверхности материалов ПК1 и ПК2 указывают на преимущественную локализацию атомов платины и кобальта в одних и тех же местах (наночастицах) (рис. 2в, е), что также подтверждает формирование биметаллических наночастиц в полученных материалах. Определение состава исследуемых образцов методом локального EDAX микроанализа дало атомное соотношение  $PtCo_{1,27}$  и  $PtCo_{1,05}$  для ПК1 и ПК2 соответственно. Эти составы несколько отличаются от данных рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1), но подтверждают высокое содержание кобальта в полученных материалах.

ЦВА полученных катализаторов имеют характерный для платиносодержащих катализаторов вид (рис. 3). Величины ЭХАП для всех кобальтсодержащих катализаторов, определенные по адсорбции/десорбции водорода, оказались достаточно близкими (табл. 2) и несколько ниже, чем у коммерческого образца JM20. Значения ЭХАП для материалов серии ПК оказались достаточно высокими и превышают или соответствуют материалам, описанным в [12, 37]. Необходимо отметить, что определение площади таким методом для PtRu/C катализаторов затруднено [38–39], поэтому для всех материалов дополнительно было проведено определение площади поверхности методом окисления монослоя хемосорбированного СО. Определение величины ЭХАП катализаторов методом окисления СО (рис. 3б), проведенное для всех катализаторов, хорошо согласуется с данными, полученными по адсорбции/десорбции водорода (табл. 2). Наличие нескольких максимумов на вольтамперо-



**Рис. 3.** Циклические вольтамперограммы (2-й цикл) (а) и фрагменты циклических вольтамперограмм, включающие пики электрохимической десорбции СО с поверхности наночастиц исследуемых катализаторов (б): 1 – ПК1; 2 – ПК2; 3 – ПК3; 4 – коммерческий образец Pt/C (JM20); 5 – коммерческий образец PtRu/C. Электролит 1 М HClO<sub>4</sub>, насыщенный аргоном при атмосферном давлении. Скорость развертки потенциала 40 мВ/с

**Таблица 2.** Параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов в РОМ

Материал	ЭХАП		$I_{\text{макс}}$ , А/г (Pt, PtRu)	$E_{\text{нач}}$ , В	Ток на хроноамперограммах, А/г (Pt, PtRu)		$\delta_{\text{CO}}$ , %/с
	$N_{\text{алс/дес}}$ м <sup>2</sup> /г(Pt)	СО м <sup>2</sup> /г(Pt)			$I_{\text{нач}}$ *	$I_{\text{конеч}}$	
ПК1	52±5	45±5	563	0.57	19.3	9.5	0.039
ПК2	51±5	58±5	849	0.54	32.6	17.4	0.036
ПК3	53±5	47±5	834	0.55	35.4	16.6	0.041
JM20	75±7	76±7	401	0.58	20.5	17.2	0.012
PtRu/C	–	80±8	218	0.52	47.8	26.3	0.034

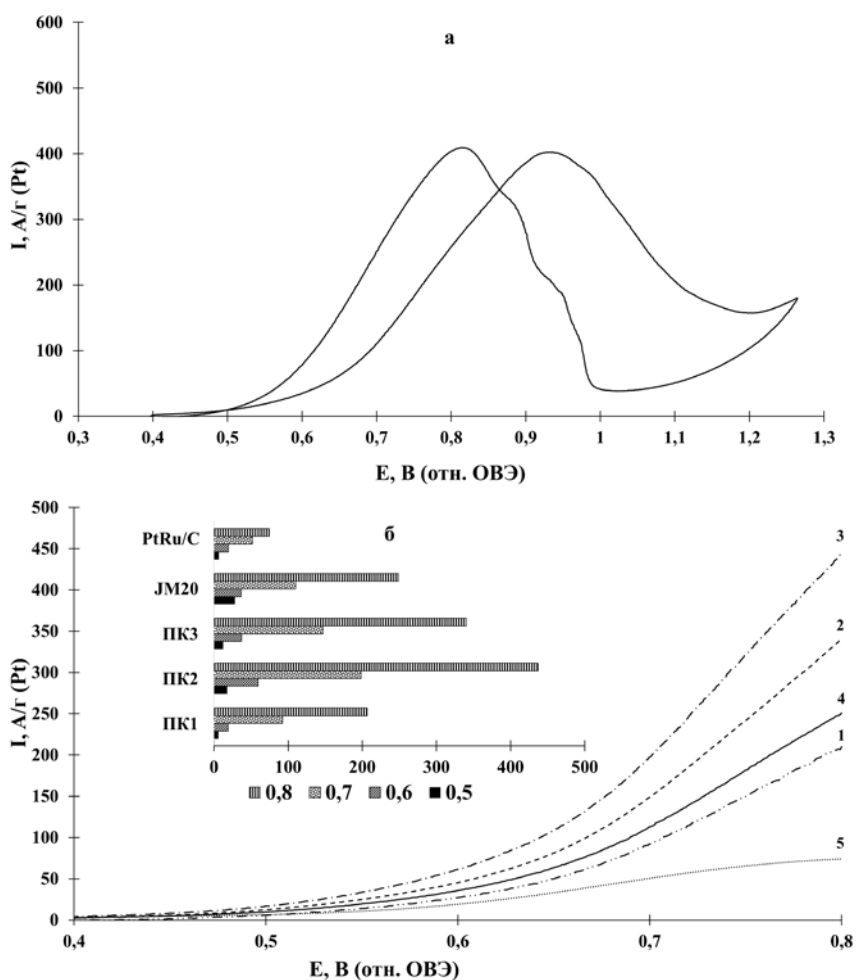
\* - значения через 10 секунд после начала эксперимента

граммах окисления СО может быть обусловлено различными факторами, такими как образование сплавов различного состава [40–41], влияние различных граней платины [42], наличие дефектов на гранях платины [43]. Все эти факторы могут быть характерны и для полученных нами PtCo/C материалов. Отметим, что окисление СО для всех биметаллических PtCo/C катализаторов начинается при менее положительных потенциалах, чем для коммерческого Pt/C материала, и при более положительных по сравнению с PtRu/C. При этом для PtCo/C катализаторов наблюдается ярко выраженный предпик при потенциалах 0.4–0.5 В. Согласно обзору Петрия [6] предпики в интервале потенциалов 0.35–0.6 В обычно связывают с окислением  $\text{CO}_{\text{алс}}$  на дефектных местах поверхности металлов. Это косвенно свидетельствует о большей толерантности полученных биметаллических систем к отравлению СО по сравнению с Pt/C материалом, и делает их потенциально весьма перспективными катализаторами для реакций окисления органических веществ, в которых СО является одним из промежуточных продуктов реакции окисления [6].

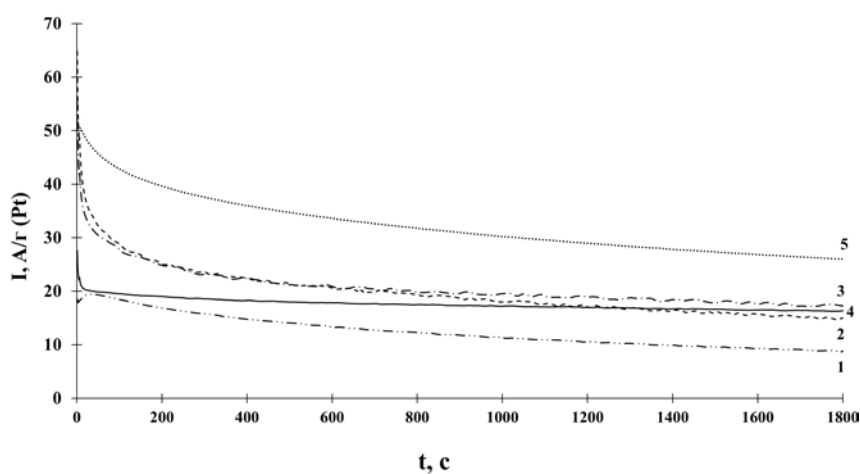
Активность полученных катализаторов в РОМ определяли по параметрам прямого пика окисления метанола на ЦВА (рис. 4а). Прямой пик (0.7–1 В) обусловлен окислением молекул метанола и их промежуточных соединений на чистой поверхности платиносодержащих катализаторов. Катализаторы ПК2 и ПК3 характеризуются наиболее высокими токами в максимуме – 849 и 834 А/г соответственно, что превосходит в 1.48 раза данный параметр для катализатора ПК1 и в 2.0 и 3.8 раза коммерческие катализаторы JM20 и PtRu/C. Такие результаты хорошо соотносятся с данными авторов [44]. Необходимо отметить, что PtRu/C отличается наиболее низким потенциалом начала окисления, что в свою очередь говорит о его наиболее высокой активности в РОМ. Для всех материалов серии ПК ве-

личины  $E_{\text{нач}}$  очень близки и находятся в интервале от 0.54 до 0.57 В, что в свою очередь несколько ниже, чем для коммерческого катализатора JM20 (табл. 2, рис. 4б). При рассмотрении участка прямого хода циклических вольтамперограмм видно, что наибольшей активностью в диапазоне потенциалов 0.6 – 0.8 В обладает материал ПК2. Наименьшими величинами токов характеризуются образцы PtRu/C и ПК1 при потенциале 0.6 В (рис. 4б врезка), при этом образец ПК1 при потенциалах 0.7 и 0.8 В характеризуется более чем в 2 раза большими токами, чем PtRu/C катализатор. Увеличение активности PtCo/C материалов в реакции РОМ по сравнению с Pt/C может быть связано как с размером металлических наночастиц и структурой активного компонента, так и с легированием платины кобальтом. Отметим, что влияние легирования платины кобальтом нельзя исключать, несмотря на вымывание кобальта с поверхности наночастиц. Как отмечается в [44–47], введение кобальта уменьшает параметр кристаллической решетки и приводит к снижению энергии  $d$ -подуровня, что приводит к увеличению каталитической активности. Данные эффекты наблюдаются и после вымывания кобальта с поверхности наночастиц.

Для комплексного изучения характеристик исследуемых катализаторов в реакции окисления спиртов необходимо проводить хроноамперометрические измерения при потенциалах, близких к потенциалу начала окисления метанола, в данном случае при потенциале 0.6 В (рис. 5). Наибольшие значения  $I_{\text{нач}}$  и  $I_{\text{конеч}}$  характерны для PtRu/C катализатора. Данный факт согласуется с началом окисления СО при менее положительных потенциалах по сравнению с другими исследуемыми катализаторами (рис. 3). При рассмотрении материалов серии ПК наиболее высокие характеристики проявляют материалы с близкой массовой долей: 14 и 18 %. Отметим, что зависимости характеристик катализаторов в РОМ



**Рис. 4.** Типичный вид ЦВА (а) и участок прямого хода циклических вольтамперограмм в диапазоне потенциалов от 0.4 до 0.8 В (б), величины удельных токов при некоторых потенциалах (врезка) для: 1 – ПК1; 2 – ПК2; 3 – ПК3; 4 – JM20; 5 – коммерческого образца PtRu/C. Токи нормированы на массу Pt или PtRu. Электролит 0.1 М раствор  $\text{HClO}_4$  с добавкой 0.5 М  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Атмосфера Ar



**Рис. 5.** Хроноамперограммы при потенциале 0.6 В для: 1 – ПК1; 2 – ПК2; 3 – ПК3; 4 – JM20; 5 – коммерческого образца PtRu/C. Токи нормированы на массу Pt или PtRu. Электролит 0.1 М раствор  $\text{HClO}_4$  с добавкой 0.5 М  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Атмосфера Ar

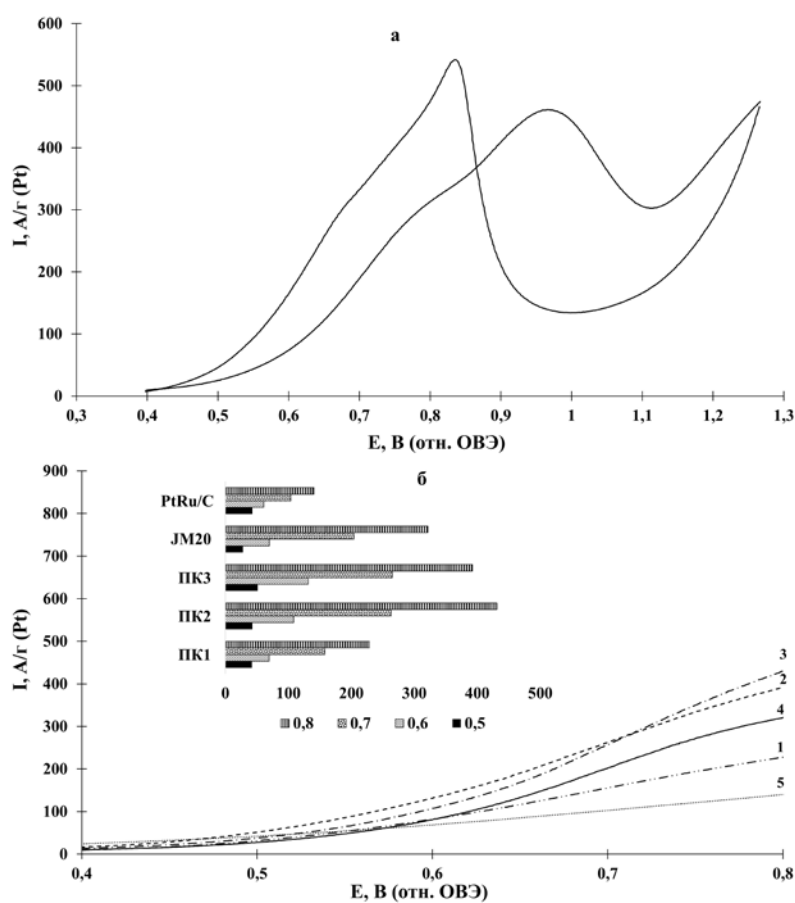


от состава катализатора не наблюдается, возможно по причине одинакового состава твёрдого раствора PtCo по данным РФА. Отметим, что образец ПК1, характеризующийся величиной  $I_{нач}$ , близкой к образцу JM20, деградирует за 30 минут значительно сильнее, и величина  $I_{конеч}$  оказывается для ПК1 практически в 2 раза ниже, чем для коммерческого Pt/C катализатора (рис. 5). Величина дельта показывает степень деградации материалов в процессе измерений хронопотенциометрии и, согласно этой величине наиболее стабильным материалом является коммерческий Pt/C материал ( $\delta = 0.012$ ). Необходимо отметить, что для остальных катализаторов значения  $\delta$  значительно выше, чем у катализатора JM20, что говорит о более низкой стабильности как PtCo/C, так и PtRu/C катализаторов. Однако так как абсолютные значения  $I_{нач}$  и  $I_{конеч}$  для PtRu/C выше, чем для JM20, это означает что данный катализатор является более перспективным.

Основываясь на вышеизложенном, можно сделать выводы о том, что наиболее активным

катализатором в РОМ по данным хроноамперометрии и величине потенциала начала окисления СО является коммерческий PtRu/C, однако PtCo/C материалы ПК2 и ПК3 значительно превосходят коммерческий Pt/C катализатор. Анализ данных вольтамперометрии для PtCo/C материалов серии ПК демонстрирует их более высокие характеристики при потенциалах выше 0.5 В по сравнению с коммерческими материалами. Данные различия связаны с особенностями методов. Так по данным ЦВА мы регистрируем кривые с высокой скоростью развертки, что позволяет оценить активность и толерантность катализаторов к СО. При измерении хроноамперометрии мы выдерживаем систему до достижения стационарных токов, что дает информацию для оценки стабильности электрокатализаторов и их отравления хемосорбированными продуктами реакции [48, 49].

Аналогичными методами была исследована активность всех полученных катализаторов в РОЭ. По данным циклической вольтамперометрии (рис. 6б) можно сделать выводы о менее



**Рис. 6.** Типичный вид циклических вольтамперограмм (а) и участок прямого хода циклических вольтамперограмм в диапазоне потенциалов от 0.4 до 0.8 В (б), значения токов при некоторых потенциалах (врезка) для: 1 – ПК1; 2 – ПК2; 3 – ПК3; 4 – JM20; 5 – коммерческого образца PtRu/C. Токи нормированы на массу Pt или PtRu. Электролит 0.1 М раствор  $\text{HClO}_4$  с добавкой 0.5 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Атмосфера Ar

положительной величине  $E_{\text{нач}}$  для серии материалов ПК по сравнению с коммерческими катализаторами, что подтверждает высокую активность данных катализаторов в РОЭ (табл. 3). При этом значения  $E_{\text{нач}}$  для всех материалов серии ПК достаточно близки. В случае РОЭ величина  $I_{\text{макс}}$  от 1.5 до 3.7 раз выше для образца ПК2, чем у всех исследованных образцов. Также отметим, что для материалов ПК1 и ПК3 значения  $I_{\text{макс}}$  выше, чем у коммерческих катализаторов PtRu/C и JM20 (табл. 3).

Анализ участков прямого хода циклических вольтамперограмм в РОЭ позволяет сделать выводы о высоких величинах тока при потенциале 0.5 В для всех катализаторов, кроме JM20. При дальнейшем росте потенциалов наблюдается тенденция к резкому возрастанию токов в случае всех PtCo/C катализаторов серии ПК (рис. 6б врезка).

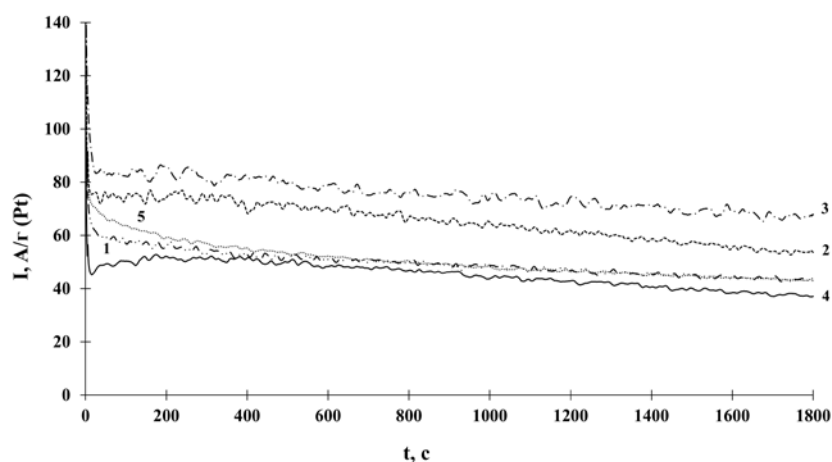
По результатам хроноамперометрических (рис. 7) измерений наибольшие значения  $I_{\text{нач}}$  и  $I_{\text{конеч}}$  характерны для материалов ПК2 и ПК3. Материал ПК2 характеризуется наименьшим значением  $\delta$ , что в свою очередь говорит о наилуч-

шей стабильности данного материала. Важно подчеркнуть, что PtRu/C катализатор демонстрирует характеристики близкие к катализатору ПК1 и ниже, чем материалы ПК2 и ПК3. Катализатор JM20, в свою очередь, демонстрирует наиболее низкие характеристики среди исследованных материалов.

Превосходные характеристики полученных PtCo/C материалов по сравнению с коммерческим PtRu/C образцом в РОМ, по-видимому, могут быть объяснены уменьшением параметра кристаллической решетки и электронными эффектами на поверхности наночастиц, что вызвано влиянием подповерхностного твердого раствора PtCo [49, 50]. Данные эффекты приводят к снижению энергии  $d$ -подуровня Pt, уменьшают прочность адсорбции на поверхности Pt промежуточных продуктов отравления и способствуют их более легкому удалению с поверхности [50, 51].

#### 4. Выводы

Изучена возможность использования PtCo/C материалов различного состава для реак-



**Рис. 7.** Хроноамперограммы при потенциале 0.6 В для: 1 – ПК1; 2 – ПК2; 3 – ПК3; 4 – JM20; 5 – коммерческий образец PtRu/C. Токи нормированы на массу Pt или PtRu. Электролит 0.1 М раствор  $\text{HClO}_4$  с добавкой 0.5 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Атмосфера Ar

**Таблица 3.** Параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов в РОЭ

Материал	$I_{\text{макс}}, \text{А/г}$ (Pt, PtRu)	$E_{\text{нач}}, \text{В}$	Ток на хроноамперограммах, А/г (Pt, PtRu)		$\delta_{\text{CO}}, \%/с$
			$I_{\text{нач}}^*$	$I_{\text{конеч}}$	
ПК1	460	0.53	61.6	43.6	0.022
ПК2	867	0.54	83.4	67.6	0.015
ПК3	563	0.52	75.3	53.6	0.022
JM20	454	0.58	48.0	37.3	0.017
PtRu/C	234	0.59	68.7	43.7	0.027

\* – значения через 10 секунд после начала эксперимента

ции окисления метанола и этанола. Установлено, что для образцов PtCo/C катализаторов с близкой массовой долей платины 14 и 18 % и различным составом PtCo/C и Pt<sub>5</sub>Co/C характерны близкие величины активности и стабильности как в РОЭ, так и в РОМ. Увеличение загрузки платины в PtCo/C материале негативно влияет на характеристики катализатора в РОМ и РОЭ, так величины  $I_{\text{макс}}$  для образца ПК1 наиболее низкие среди всех PtCo/C образцов, а величины токов в диапазоне потенциалов 0.5 до 0.8 В примерно в 2 раза ниже в РОМ и в 1.5 раза в РОЭ. При сравнительном анализе коммерческих катализаторов Pt/C и PtRu/C с серией PtCo/C материалов в реакции окисления метанола по совокупности данных хроноамперометрии и значений  $E_{\text{нач}}$  наиболее активным и стабильным является PtRu/C катализатор. В случае реакции окисления этанола PtCo/C образцы ПК2 и ПК3 по всем изученным параметрам превосходят коммерческие образцы. Рассматривая совокупность характеристик PtCo/C материалов, можно сделать выводы о перспективности дальнейшего исследования кобальтсодержащих катализаторов для спиртовых топливных элементов.

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

1. Sundarajan S., Allakhverdiev S. I., Ramakrishna S. Progress and perspectives in micro direct methanol fuel cell. *Int J of Hydrogen Energy*. 2012;37(10): 8765–8786. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.017>
2. Ярославцев А. Б., Добровольский Ю. А., Шагалева Н. С., Фролова Л. А., Герасимова Е. В., Сангинов Е. А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов. *Успехи химии*. 2012;81(3): 191–220. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17392021>
3. Karim N. A., Kamarudin S. K. Introduction to direct alcohol fuel cells (DAFCs). *Direct Liquid Fuel Cells*. 2021: 49–70. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818624-4.00002-9>
4. Wang X. X., Swihart M. T., Wu G. Achievements, challenges and perspectives on cathode catalysts in proton exchange membrane fuel cells for transportation. *Nature Catalysis*. 2019;2: 578–589. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0304-9>
5. Menshikov V. S., Novomlinsky I. N., Belenov S. V., Alekseenko A. A., Safronenko O. I., Guterma V. E. Methanol, ethanol, and formic acid oxidation on new platinum-containing catalysts. *Catalysts*. 2021;11: 1–18. <https://doi.org/10.3390/catal11020158>
6. Петрий О. А., Прогресс в понимании механизмов электроокисления метанола и муравьиной кислоты на платиновых металлах (обзор). *Электрохимия*. 2019;55: 3–38. <https://doi.org/10.1134/s0424857019010122>
7. Vigier F., Coutanceau C., Hahn F., Belgsir E. M., Lamy, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004;563(1): 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.08.019>
8. Chen A., Holt-Hindle P. Platinum-based nanostructured materials properties, and applications. *Chemical Reviews*. 2010;110(6): 3767–3804. <https://doi.org/10.1021/cr9003902>
9. Shi G. Y., Yano H., Tryk D. A., Watanabe M., Uchida H. A novel Pt–Co alloy hydrogen anode catalyst with superlative activity, CO-tolerance and robustness. *Nanoscale*. 2016;8: 13893–13897. <https://doi.org/10.1039/c6nr00778c>
10. Antolini E., Salgado J. R. C., Gonzalez E. R. The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals: The case of Pt–Co and –Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: A short review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006;63(1–2): 137–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.014>
11. Baronia R., Goel J., Tiwari S., Singh P. Efficient electro-oxidation of methanol using PtCo nanocatalysts supported reduced graphene oxide matrix as anode for DMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(15): 10238–10247. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.011>
12. Xu Y., Yuan Y., Ma A., Wu X., Liu Y., Zhang B. Composition-tunable Pt–Co alloy nanoparticle networks: facile room-temperature synthesis and supportless electrocatalytic applications. *ChemPhysChem*. 2012;13: 2601–2609. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100989>
13. Sorsa O., Romar H., Lassi U., Kallio T. Co-electrodeposited mesoporous PtM (M=Co, Ni, Cu) as an active catalyst for oxygen reduction reaction in a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Electrochimica Acta*. 2017;230: 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.158>
14. Mohl M., Dobo D., Kukovec A., ... Ajayan P. M. Formation of CuPd and CuPt bimetallic nanotubes by galvanic replacement reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115: 9403–9409. <https://doi.org/10.1021/jp112128g>
15. Wang X., Zhang L., Wang F., Yu J., Zhu H. Nickel-introduced structurally ordered PtCuNi/C as



high performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2020;30(6): 905–911. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.10.017>

16. Asset T., Chattot R., Fontana M., ... Maillard F. A Review on recent developments and prospects for the oxygen reduction reaction on hollow Pt-alloy nanoparticles. *ChemPhysChem*. 2018;19: 1552–1567. <https://doi.org/10.1002/cphc.201800153>

17. Jalan V. M., Taylor E. J. Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric acid. *Journal of The Electrochemical Society*. 1983;130(11): 2299–2302. <https://doi.org/10.1149/1.2119574>

18. Toda T., Igarashi H., Uchida H., Watanabe M. Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co. *Journal of The Electrochemical Society*. 1999;146: 3750–3756. <https://doi.org/10.1149/1.1392544>

19. Munoz M., Ponce S., Zhang G. R., Etzold B. J. M. Size-controlled PtNi nanoparticles as highly efficient catalyst for hydrodechlorination reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;192: 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.038>

20. Konno N., Mizuno S., Nakaji H., Ishikawa Y. Development of compact and high-performance fuel cell stack. *SAE International Journal of Alternative Powertrains*. 2015;4(1): 123–129. <https://doi.org/10.4271/2015-01-1175>

21. Ding J., Ji S., Wang H., Pollet B. G., Wang R. Tailoring nanopores within nanoparticles of PtCo networks as catalysts for methanol oxidation reaction. *Electrochimica Acta*. 2017;255: 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.159>

22. Li Z., Jiang X., Wang X., ... Tang Y. Concave PtCo nanocrosses for methanol oxidation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020;270: 119135–119160. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119135>

23. Xu C., Hou J., Pang X., Li X., Zhu M., Tang B. Nanoporous PtCo and PtNi alloy ribbons for methanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37(14), 10489–10498. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.041>

24. Flórez-Montaña J., García G., Guillén-Villafructe O., Rodríguez J. L., Planes G. A., Pastor E. Mechanism of ethanol electrooxidation on mesoporous Pt electrode in acidic medium studied by a novel electrochemical mass spectrometry set-up. *Electrochimica Acta*. 2016;209: 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.070>

25. Bonesi A., Garaventa G., Triaca W., Castro Luna A. Synthesis and characterization of new electrocatalysts for ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33(13): 3499–3501. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.056>

26. Parreira L. S., Antoniassi R. M., Freitas I. C., de Oliveira D. C., Spinacé E. V., Camargo P. H. C., dos Santos M. C. MWCNT-COOH supported PtSnNi electrocatalysts for direct ethanol fuel cells: Low Pt content, selectivity and chemical stability. *Renewable Energy*. 2019;143: 1397–1405. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.067>

27. Li J., Jilani S. Z., Lin H., ... Sun S. Ternary CoPtAu nanoparticles as a general catalyst for highly efficient electro-oxidation of liquid fuels. *Angewandte Chemie*. 2019;131(33): 11651–11657. <https://doi.org/10.1002/ange.201906137>

28. Xu C., Su Y., Tan L., Liu Z., Zhang J., Chen S., Jiang S. P. Electrodeposited PtCo and PtMn electrocatalysts for methanol and ethanol electrooxidation of direct alcohol fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2009;54(26): 6322–6326. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.088>

29. Kepenienė V., Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė L., Jablonskienė J., Vaičiūnienė J., Kondrotas R., Juškėnas R., Norkus E. Investigation of graphene supported platinum-cobalt nanocomposites as electrocatalysts for ethanol oxidation. *Journal of The Electrochemical Society*. 2014;161(14): F1354–F1359. <https://doi.org/10.1149/05901.0217ecst>

30. Mondal A., De A., Datta J. Selective methodology for developing PtCo NPs and performance screening for energy efficient electro-catalysis in direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(21): 10996–11011. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.146>

31. Zhai X., Wang P., Wang K., Li J., Pang X., Wang X., Li Z. Facile synthesis of PtCo nanowires with enhanced electrocatalytic performance for ethanol oxidation reaction. *Ionics*. 2020;26(6): 3091–3097. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03419-1>

32. Mauer D., Belenov S., Guterman V., ... Safronenko O. Gram-scale synthesis of CoO/C as base for PtCo/C high-performance catalysts for the oxygen reduction reaction. *Catalysts*. 2021;11(12): 1539–1558. <https://doi.org/10.3390/catal11121539>

33. Langford J. I., Wilson A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*. 1978;11(2): 102–103. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>

34. Guo J. W., Zhao T. S., Prabhuram J., Chen R., Wong C. W. Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2005;51(4): 754–763. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.056>

35. Jenkins R., Snyder R. L. *Introduction to X-Ray powder diffractometry*. John Wiley & Sons; 1996. 432 p.

36. Favilla P. C., Acosta J. J., Schvezov C. E., Sercovich D. J., Collet-Lacos J. R. Size control of car-

- bon-supported platinum nanoparticles made using polyol method for low temperature fuel cells. *Chemical Engineering Science*. 2013;101: 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.05.067>
37. Hu S., Wang Z., Chen H., Wang S., Li X., Zhang X., Shen P. K. Ultrathin PtCo nanorod assemblies with self-optimized surface for oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020;870, 114194–114201. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114194>
38. Huang T., Zhang D., Xue L., Cai W.-B., Yu A. A facile method to synthesize well-dispersed PtRuMoOx and PtRuWOx nanoparticles and their electrocatalytic activities for methanol oxidation. *Journal of Power Sources*. 2009;192(2): 285–290. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.037>
39. Kuo C.-W., Lu I.-T., Chang L.-C., ... Lee J.-F. Surface modification of commercial PtRu nanoparticles for methanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources*. 2013;240: 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.001>
40. Rudi S., Cui C., Gan L., Strasser P. Comparative study of the electrocatalytically active surface Aareas (ECSAs) of Pt alloy nanoparticles evaluated by H<sub>upd</sub> and CO-stripping voltammetry. *Electrocatalysis*. 2014;5: 408–418. <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0205-2>
41. Van der Vliet D. F., Wang C., Li D., ... Stamenkovic V. R. Unique electrochemical adsorption properties of Pt-skin surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*. 2012;51(3): 3139–3142. <https://doi.org/10.1002/anie.201107668>
42. de la Fuente J. L. G., Rojas S., Martínez-Huerta M. V., Terreros P., Peña M. A., Fierro J. L. G. Functionalization of carbon support and its influence on the electrocatalytic behaviour of Pt/C in H<sub>2</sub> and CO electrooxidation. *Carbon*. 2006;44: 1919–1929. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.02.009>
43. Travitsky N., Rippenbein T., Golodnitsky D., Rosenberg Y., Burshtein L., Peled E. Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;161: 782–789. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.035>
44. Li X., Liu Y., Zhu J., Tsiakaras P., Shen P. K. Enhanced oxygen reduction and methanol oxidation reaction over self-assembled Pt-M (M = Co, Ni) nano-flowers. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022;607: 1411–1423. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.060>
45. Yang H. Platinum-based electrocatalysts with core-shell nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011;50(12): 2674. <https://doi.org/10.1002/anie.201005868>
46. Paulus U. A., Wokaun A., Scherer G. G., Schmidt T. J., Stamenković V., Marković N. M., Ross P. N. Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes. *Electrochimica Acta*. 2002;47(22-23): 3787. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(02\)00349-3](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(02)00349-3)
47. Xing Z., Li J., Wang S., Su C., Jin H. Structure engineering of PtCu<sub>3</sub>/C catalyst from disordered to ordered intermetallic compound with heat-treatment for the methanol electrooxidation reaction. *Nano Research*. 2022;15: 3866–3871. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3993-8>
48. Petrii O. A. Pt–Ru electrocatalysts for fuel cells: a representative review. *Journal of Solid-State Electrochemistry*. 2008;12(5): 609–642. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0500-4>
49. Tolmachev Y. V., Petrii O. A. Pt–Ru electrocatalysts for fuel cells: developments in the last decade. *Journal of Solid-State Electrochemistry*. 2017;21: 613–639. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3382-5>
50. Castagna R. M., Sieben J. M., Alvarez A. E., Duarte M. M. E. Electrooxidation of ethanol and glycerol on carbon supported PtCu nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44: 5970–5982. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.090>
51. Fang B., Feng L. PtCo-NC catalyst derived from the pyrolysis of Pt-incorporated ZIF-67 for alcohols fuel electrooxidation. *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2020;36(7): 1905023. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201905023>

### Информация об авторах

Мауэр Дмитрий Константинович, м. н. с. кафедры электрохимии, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1658-2426>  
dima333000@yandex.ru

Беленов Сергей Валерьевич, к. х. н., в. н. с. кафедры электрохимии, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2980-7089>  
serg1986chem@mail.ru

Никулин Алексей Юрьевич, м. н. с. кафедры электрохимии, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

chemistnik@yandex.ru

Топорков Никита Васильевич, стажёр-исследователь, НИИ физики, Отдел аналитического приборостроения, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

ntoporkov@sfedu.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022; одобрена после рецензирования 21.11.2022; принята к публикации 15.12.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.138

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10977>

Водородопроницаемость фольги системы Pd–Pb разного состава

Н. Б. Морозова<sup>1</sup>✉, А. И. Донцов<sup>1,2</sup>, А. И. Федосеева<sup>1</sup>, А. В. Введенский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет,  
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

Аннотация

Целью статьи было выявление роли химического состава Pd,Pb-сплавов на основе палладия в процессах инжекции и экстракции атомарного водорода.

Объектами исследования служили фольги из сплава Pd-Pb с содержанием свинца 3, 5, 7, 9 и 11 ат. %, представляющие собой β-фазу твердого раствора. Образцы толщиной от 40 до 62 мкм получены методом холодной прокатки. Исследования водородопроницаемости проводили методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии в деаэрированных растворах 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полученные результаты обрабатывали по математической модели, развитой для электродов полубесконечной толщины.

Выявлена зависимость коэффициента водородопроницаемости, а также констант скоростей процессов инжекции и экстракции атомарного водорода от химического состава сплава. Установлено, что сплав Pd-Pb с содержанием свинца 5 ат. % демонстрирует наибольшие значения водородной проницаемости, но лишь при сравнении с образцами одинаковой кристаллической структуры, поскольку константа скорости инжекции атомарного водорода оказалась весьма чувствительна к структуре сплава. Последнее подтверждает, что фазограничный переход атомарного водорода в сплав является скоростьюопределяющей стадией, по крайней мере, в начальный период времени.

**Ключевые слова:** твердый раствор системы Pd-Pb, атомарный водород, фазограничный переход, структура сплава, водородопроницаемость, катодная инжекция, анодная экстракция.

**Источник финансирования:** работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2022-2024 годы, проект № FZGU-2022-0003.

**Для цитирования:** Морозова Н. Б., Донцов А. И., Федосеева А. И., Введенский А. В. Водородопроницаемость фольги системы Pd–Pb разного состава. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 85–94. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10977>

**For citation:** Morozova N. B., Dontsov A. I., Fedoseeva A. I., Vvedensky A. V. Hydrogen permeability of the Pd–Pb system foil of various composition. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 85–94. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10977>

✉ Морозова Наталья Борисовна, e-mail: [mnb@chem.vsu.ru](mailto:mnb@chem.vsu.ru)

© Морозова Н. Б., Донцов А. И., Федосеева А. И., Введенский А. В., 2023





## 1. Введение

В настоящее время одним из перспективных направлений является разработка материалов для портативных электронных сенсоров на основе сплавов палладия и их оксидов [1–3]. Методы синтеза таких материалов не являются затратными и совместимы с планарными технологиями микроэлектронной промышленности [4, 5].

Анализ литературных источников свидетельствует о том, что металлооксидные полупроводники на основе сплавов палладия имеют существенное преимущество при детектировании газов с окислительными свойствами (озон, диоксид азота) по сравнению с материалами *n*-типа проводимости, в частности, широко применяемого для детектирования газов-восстановителей оксида олова (IV) SnO<sub>2</sub> [6]. Однако процесс взаимодействия сплавов палладия и металлооксидных полупроводников на их основе с газами-восстановителями остается не до конца изученным.

Также одним из важных направлений водородной энергетики является получение высокочистого водорода с помощью мембран на основе палладия и его сплавов. Водород нашел свое широкое применение в качестве топлива для экологического транспорта и в энергетических установках, а также в отраслях промышленности, таких как микро- и нанoeлектроника и восстановительная металлургия [7–9]. Эффективные мембраны палладия должны обладать не только высокой удельной водородопроницаемостью, коррозионной стойкостью, но и высокой пластичностью [10, 11]. Прогнозирование водородной проницаемости является важным этапом в конструкции сплавных мембран для разделения водорода. Водородопроницаемость в сплавах определяется коэффициентом диффузии водорода и его растворимостью. Поскольку в современных технологиях потребление высокочистого водорода очень востребовано, то возникает необходимость снижение затрат на его производство. Поэтому переход от чистых металлов к сплавам является одним из эффективных способов, приводящих к снижению стоимости мембран. Кроме того, при легировании палладия такими химическими элементами, как Pb, Ru, Cu, Y и Ag можно достичь увеличения срока службы мембраны [12–15].

Система Pd–Pb проявляет ограниченную растворимость во всем диапазоне составов и температур. Исследуемые образцы сплавов системы Pd–Pb с содержанием свинца до 14 ат. % представляют собой твердые растворы замещения [16]. В [17] также показано, что система Pd–Pb

обладает достаточно широкой областью  $\alpha$ -растворимости по сравнению с другими бинарными соединениями палладия. Анализ результатов исследований [12] показывает, что добавление свинца в сплавы на основе палладия приводит не только к увеличению их водородопроницаемости, но также коррозионной стойкости, прочности и пластичности. Немаловажно, что бинарные сплавы Pb–Pd обладают превосходной способностью накапливать атомарный водород [18].

Цель данной работы - выявление роли химического состава Pd,Pb-сплавов на основе палладия в процессах инъекции и экстракции атомарного водорода.

## 2. Экспериментальная часть

Исследования проведены на фольге твердого раствора палладий-свинец состава 3, 5, 7, 9 и 11 ат. % Pb, полученных методом холодной прокатки. Толщина фольги системы Pd–Pb составляла от 40 до 62 мкм.

Исследуемые образцы изготовлены в электродуговой печи в среде очищенного гелия при его небольшом избыточном давлении [12]. Для сплавления Pd–Pb систем использовали свинец и палладий чистотой 99.95 масс. % каждый. Каждый слиток подвергали переплавлению 2–3 раза, что позволяло обеспечить однородность состава. Затем из исходных слитков выплавляли плоские заготовки для последующего раскатывания в фольгу. Контроль по химическому составу сплава производили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Jeol-6510, Япония). Исследования структуры и фазового состава Pd,Pb-образцов проведены методом рентгеновской дифрактометрии (ARL X'TRA, Швейцария).

Для получения фольги заданной толщины отожженные заготовки подвергали холодной прокатке с последующим вакуумным отжигом при 950 °С в течение 3 ч, а затем проводили прокатку на четырехвалковом стане по 10 проходов с промежуточными вакуумными отжигами при 900 °С в течение 30–90 мин. Использование данной технологии позволяет получить фольги с равномерной мелкозернистой структурой твердого раствора с ГЦК решеткой. В электрохимических измерениях применяли электрод из спектрально чистого графита, на который с помощью токопроводящего графитового клея наносили металлические образцы, предварительно обезжиренные этиловым спиртом.

Исследования проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными шлифом

катодным и анодным пространствами. Рабочим раствором служил 0.1 М водный раствор  $H_2SO_4$  («ос.ч.»), приготовленный на бидистилляте. Деаэрацию растворов вели химически чистым аргоном в течение 30 мин. Вспомогательный электрод – платинированная платина Pt(Pt). Медно-сульфатный электрод сравнения (0.1М  $CuSO_4 + 0.1M H_2SO_4$ ) подводили к рабочему электроду через капилляр Луггина и шлиф.

Электрохимические измерения проводили методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии с использованием потенциостата IPC-Compact. Пред получением поляризационных зависимостей рабочий электрод подвергали предварительной подготовке, которая проводилась с целью удаления продуктов отжига масла, используемого при прокатке, а также для стандартизации состояния поверхности. Методика состояла в предварительной поляризации электрода в течение 500 с при потенциале предподготовки  $E_{\text{пп}} = 0.21$  В, с последующим циклированием в широкой области потенциалов. Сначала проводили сканирование потенциала от  $E_{\text{пп}}$  в катодную область до  $E_c = -0.13$  В, потом меняли направление сканирования в анодную область до  $E_a = 1.55$  В и снова возвращались к  $E_{\text{пп}}$ . Скорость сканирования потенциала составляла 5 мВ/с. По такой схеме проводили четырехкратное циклирование образцов без подготовки поверхности электрода и смены раствора. Поенциодинамические кривые прямого и обратного хода получали в том же интервале потенциалов при  $dE/dt = 5$  мВ/с.

Перед получением каждой двухступенчатой катодно-анодной  $i, t$ -кривой на рабочий электрод подавали потенциал  $E_{\text{пп}} = 0.21$  В в течение 500 с. Катодную кривую спада тока регистрировали при потенциале наводороживания  $E_c = -0.13$  В, значения которого для всех исследуемых образцов были одинаковыми. Продолжительность процесса наводороживания  $t_c$  электродов изменяли от 1 до 10 с. Затем потенциал переключали на потенциал ионизации водорода  $E_n^a$ , найденный по анодному пику на циклической вольтамперограмме. Спад тока фиксировали до выхода его на постоянное значение, ко-

торое обычно происходило за 500 с. После этого, не отключая ячейки и не извлекая электрода из нее, вновь подавали потенциал предполяризации  $E_c$  и повторяли процедуру с другим временем  $t_c$ . Используемое в работе время наводороживания  $t_c = 10$  с исключало возможность образования гидридов палладия.

Все потенциалы в работе представлены относительно с.в.э., а токи отнесены к единице видимой поверхности.

### 3. Результаты и обсуждение

Водородопроницаемость является величиной, зависящей от многих факторов, таких как шероховатость, структура, субструктура и фазовый состав металлических систем. Дифрактограммы исследуемых Pd,Pb-сплавов с различным содержанием свинца представлены на рис. 1. Ориентация граней (200) и (220) наиболее выражена на сплавах с содержанием свинца 3, 5, 9 и 11 ат. %. Данная ориентация характерна для холоднокатаных образцов вследствие вытягивания зерен в процессе прокатки. Для сплава с содержанием свинца 7 ат. % характерна текстура (111) и (311). Из рис. 1 видно, что ориентация граней образца сплава Pd-7 ат. % Pb близка к ориентации для чистого палладия, полученной в тех же условиях.

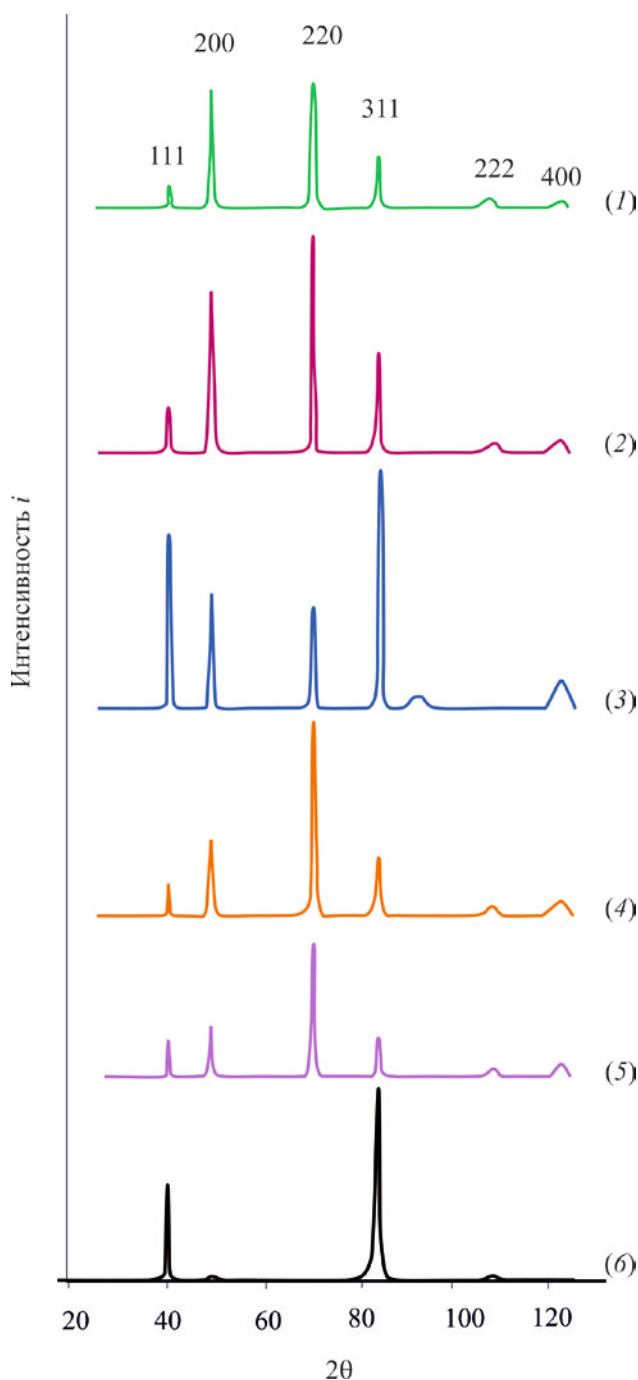
В табл. 1 представлены значения параметров кристаллической решетки для сплавов системы Pd–Pb, полученных при разных температурах предподготовки в вакууме [12].

Из данных таблицы следует, что увеличение содержания свинца в сплаве системы Pd–Pb от 3 до 11 ат. % приводит к нелинейному изменению периода кристаллической решетки, который при  $X_{\text{pb}} = 5$  ат. % достигает минимума.

Получение тонких металлических сплавов методом холодной прокатки подразумевает применение органических масел. Последующий отжиг катаных образцов при температурах 900 и 950 °С приводит к образованию продуктов отжига на поверхности сплавов. Наличие таких продуктов проявляется на анодных ветвях потенциодинамических кривых в виде подавления пика ионизации атомарного водорода и появле-

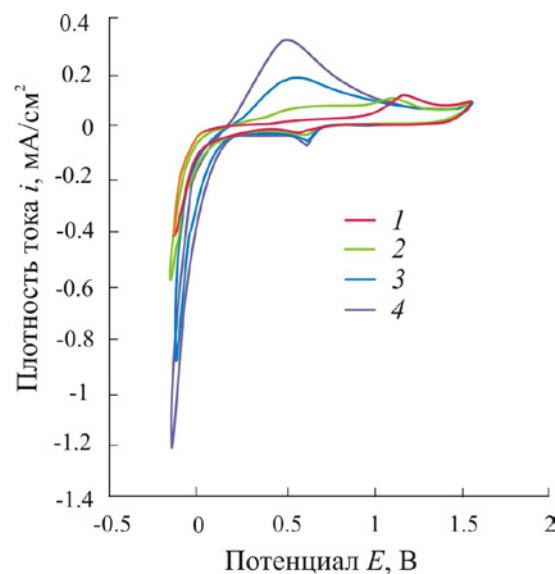
**Таблица 1.** Параметр решетки сплавов системы Pd–Pb при термообработке в вакууме [12]

$t, ^\circ\text{C}$	$X_{\text{pb}}, \text{ ат.}\%$				
	3	5	7	9	11
25	$3.9080 \pm 0.0005$	$3.9027 \pm 0.0007$	$3.9286 \pm 0.0007$	$3.9422 \pm 0.0003$	$3.9480 \pm 0.0002$
200	$3.9168 \pm 0.0005$	$3.9114 \pm 0.0013$	$3.9369 \pm 0.0002$	$3.9511 \pm 0.0010$	$3.9567 \pm 0.0006$



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы фольги сплавов Pd–Pb с содержанием свинца: 3 (1), 5 (2), 7 (3), 9 (4), 11 ат. % (5) и Pd (6)

ния пика в области потенциалов от 1.00 до 1.20 В (рис. 2). Данный пик, который отчетливо виден как на первом, так и втором цикле вольтамперограмм, предположительно связан с окислением продуктов отжига масла на поверхности катодной фольги. Дальнейшее циклирование потенциала заметно увеличивает высоту пика ионизации атомарного водорода, но приводит к ис-



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы для фольги сплава Pd-7 ат. % Pb, полученные в 0.1 М  $H_2SO_4$  при  $dE/dt = 5$  мВ/с; 1–4 – номера циклов

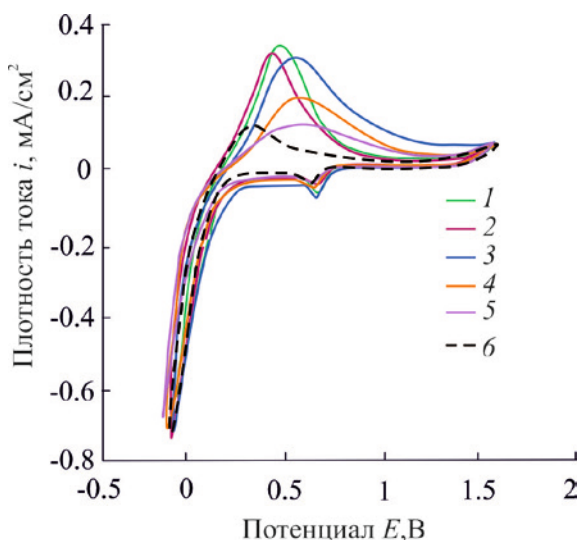
чезновению пика окисления. Проведение пяти и более числа циклов сканирования не приводит к сколь-либо заметным изменениям полученных результатов.

Таким образом, метод циклической вольтамперометрии не только оказался чувствителен к загрязнению поверхности металлических образцов, но и позволил провести дополнительную очистку поверхности.

Циклические вольтамперограммы, полученные на электродах фольги системы Pd–Pb с разным содержанием свинца, представлены на рис. 3. При сравнении циклических вольтамперограмм видно, что содержание свинца в сплаве в количестве 3 ат. % приводит к резкому возрастанию пика ионизации атомарного водорода по сравнению с чистым палладием. Однако увеличение концентрации свинца до 11 ат. % приводит к снижению скорости ионизации атомарного водорода. На катодной ветви кривой при потенциале  $\sim 0.65$  В наблюдается пик, относящийся к восстановлению поверхностных оксидов палладия, предположительно, PdO. Положение и амплитуда данного пика практически не зависит от концентрации свинца в сплаве. Наблюдаемый предельный катодный ток отвечает процессу выделению молекулярного водорода.

Для расчета параметров водородопроницаемости использованы двухступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы образцов системы Pd–Pb (рис. 4). Их общий вид схож на всех





**Рис. 3.** Циклических вольтамперограммы для фольги сплавов системы Pd–Pb с  $X_{Pb} = 3$  (1), 5 (2), 7 (3), 9 (4), 11 (5) ат. % и палладия (6), полученные в 0.1 M  $H_2SO_4$  при  $dE/dt = 5$  мВ/с

сплавах, однако по мере увеличения времени наводороживания наблюдается постепенный рост анодных и катодных токов. Следует отметить, что если характер спадов анодных и катодных  $i, t$ -кривых на сплавах с  $X_{Pb}$  до 7 ат. % достаточно резкий, то на сплавах с содержанием свинца 9 и 11 ат. % токи снижаются более плавно, что может быть связано с изменением механизма процесса.

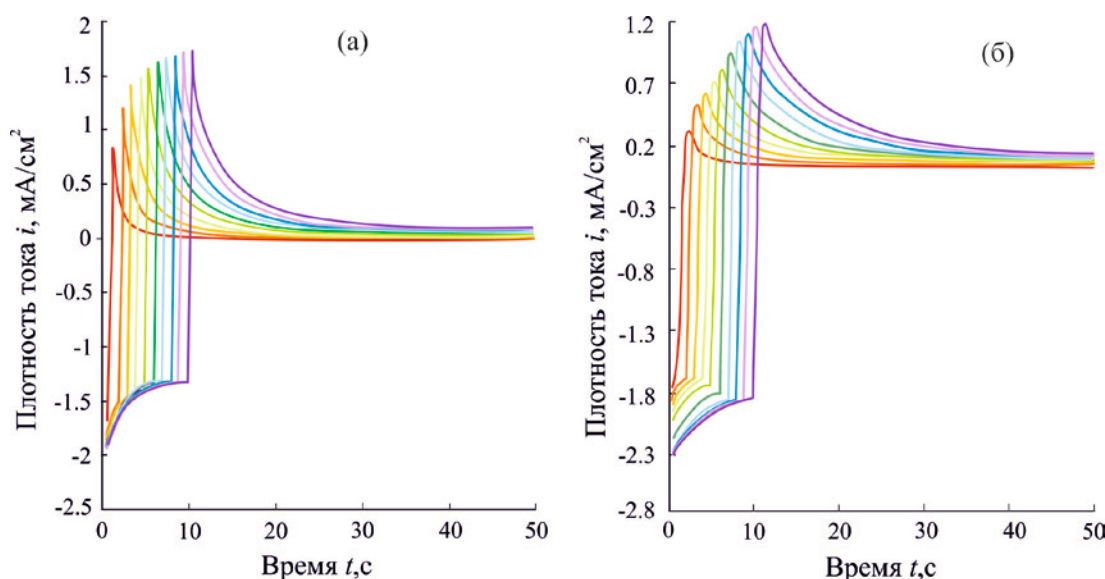
Как и в случае достаточно медленных циклических вольтамперограмм, импульсные катодные и анодные спады тока с увеличением содер-

жания свинца вплоть до  $X_{Pb} = 7$  ат. % сначала растут, а затем снижаются. Следовательно, добавление Pb в кристаллическую решетку палладия в количестве более 7 ат. % приводит к подавлению как процесса внедрения, так и ионизации атомарного водорода.

Используя результаты, представленные в [19], а также учитывая толщину исследуемых образцов, дальнейшую обработку экспериментальных данных проводили с применением математической модели, описывающей инжекцию и экстракцию атомарного водорода для электродов полубесконечной толщины [20]. Данная модель предполагает, что за период наводороживания  $t_c = 10$  с не происходит сквозного проникновения атомарного водорода в фольгу. В этом случае, согласно [20], для исследуемых образцов спад катодного тока  $i_c$  описывается уравнением:

$$i_c(t) = i_c^\infty + F\bar{k} \left( c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e \right) \cdot \exp\left( \frac{\bar{k}^2 t}{D_{\bar{H}}} \right) \operatorname{erfc} \frac{\bar{k} t^{1/2}}{D_{\bar{H}}^{1/2}}. \quad (1)$$

Здесь  $i_c^\infty$  – предельный катодный ток,  $D_{\bar{H}}$  – коэффициент диффузии атомарного водорода в твердой фазе,  $\bar{k}$  – эффективная константа скорости процесса экстракции атомарного водорода,  $\Delta c_{\bar{H}} = (c_{\bar{H}}^s(\eta_c) - c_{\bar{H}}^e)$  – изменение концентрации атомарного водорода  $\bar{H}$  в приповерхностном слое металлической фазы,  $c_{\bar{H}}^e$  и  $c_{\bar{H}}^s$  – равновесная молярная концентрация  $\bar{H}$  в объеме и в приповерхностном слое пленки соответственно, а  $\eta_c$  – катодное перенапряжение.



**Рис. 4.** Двухступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы, полученные в 0.1 M  $H_2SO_4$  для фольги системы Pd–Pb с содержанием свинца 5 (а) и 11 ат. % (б)

При малых временах, когда  $t \leq 3$  с, а параметр  $\frac{\bar{k}t^{1/2}}{D_H^{1/2}} \ll 1$ , уравнение (1) описывает начальный период катодного спада тока, когда реализуется режим фазограничной кинетики:

$$i_c(t) = i_c(0) - F\bar{k} \left[ c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^e \right] \frac{2\bar{k}t^{1/2}}{\pi^{1/2}D_H^{1/2}}. \quad (2)$$

В случае, когда  $\frac{\bar{k}t^{1/2}}{D_H^{1/2}} \gg 1$ , а значит, лимитирующей стадией является твердофазная диффузия H, уравнение (1) преобразуется:

$$i_c(t) = i_c^\infty + \frac{FK_D}{\pi^{1/2}t^{1/2}}. \quad (3)$$

Здесь  $K_D = \Delta c_{\text{H}} \cdot D_H^{1/2}$  – коэффициент, позволяющий оценить проницаемость водорода в металл в том случае, когда величины  $\Delta c_{\text{H}}$  и  $D_H$  раздельно найти не представляется возможным.

Спрявление катодных хроноамперограмм, полученных при  $t_c = 10$  с, дает возможность выделить на них два линейных участка (рис. 5). Их расположение, как при малых, так и более значительных временах, сильно зависит от концентрации палладия в сплаве. В то же время наклоны полученных зависимостей мало отличаются друг от друга. Это говорит о том, что при увеличении концентрации свинца в Pd,Pb-сплаве механизм процесса внедрения/ионизации водорода не изменяется.

Диффузионные и кинетические параметры, полученные из линейных зависимостей катод-

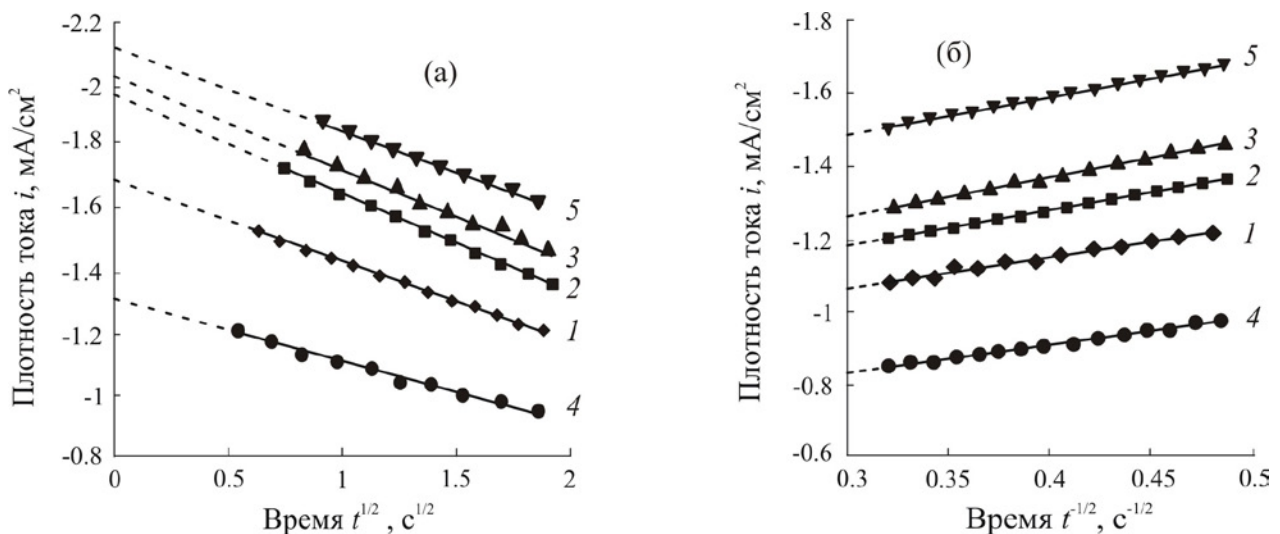
ных спадов тока, представлены в табл. 2.

Анализируя полученные параметры, можно заключить, что параметр водородопроницаемости  $K_D$  увеличивается при увеличении концентрации свинца в кристаллической решетке палладия, достигая максимального значения на сплаве с  $X_{\text{Pb}} = 7$  ат. %. Дальнейший рост содержания свинца в сплаве приводит к несистематическому изменению параметров.

Сравнивая подобные характеристики на Pd–Pb образцах с чистым палладием, можно заметить, что даже небольшие добавки свинца в кристаллическую решетку палладия приводят к подавлению процессов внедрения и ионизации атомарного водорода в сплаве. В то же время рассчитанные значения параметров, найденные для сплава с  $X_{\text{Pb}} = 7$  ат. %, практически совпадают с величинами, отвечающими палладию.

Отметим, что эффективная константа скорости процесса экстракции  $\bar{k}$  для всех изучаемых сплавов сохраняются практически неизменной в пределах погрешности эксперимента. В то же время величина эффективной константы скорости процесса инжекции атомарного водорода  $\bar{k}$  меняется с изменением содержания свинца в сплаве. Как и в случае водородопроницаемости, эти характеристики максимальны для сплава, содержащего 7 ат. % Pd. Как следствие, константа адсорбционного равновесия  $K$  изменяется таким же образом.

Величины  $\bar{k}$  и  $\bar{k}$ , найденные в данных экспериментах, являются важными характеристиками процесса фазограничного обмена. Наиболее благоприятной ориентацией металлическо-



**Рис. 5.** Линеаризованные катодные потенциостатические кривые спады токов образцов сплавов Pd–Pb с  $X_{\text{Pb}} = 3$  (1), 5 (2), 7 (3), 9 (4), 11 (5) ат. % для разных временных участков: а)  $t = 0-3$  с; б)  $t = 4-10$  с

**Таблица 2.** Характеристики катодной инжекции и анодной экстракции атомарного водорода, полученные как на фольге системы Pd–Pb с разным содержанием свинца, так и на Pd [21]

$X_{pb}$ , ат.%	$K_D \cdot 10^8$ , моль/см <sup>2</sup> ·с <sup>1/2</sup>	$\vec{k} \times 10^8$ , моль/см <sup>2</sup> ·с	$\bar{k} \times 10^4$ , см/с	$K \cdot 10^5$ , моль/см <sup>3</sup>
0	2.06 ± 0.76	1.88 ± 0.47	2.43 ± 0.86	5.57 ± 2.24
3	1.07 ± 0,01	1.12 ± 0.04	3.77 ± 0.05	3.32 ± 0.02
5	1.40 ± 0.01	1.35 ± 0.01	3.07 ± 0.05	4.36 ± 0.01
7	2.02 ± 0.01	1.79 ± 0.01	3.24 ± 0.13	5.63 ± 0.01
9	0.65 ± 0.01	0.58 ± 0.05	3.21 ± 0.02	1.84 ± 0.01
11	1.64 ± 0.01	1.66 ± 0.01	3.05 ± 0.02	5.08 ± 0.01

го образца для поверхностных процессов является грань (311), которая проявляется в сплаве с  $X_{pb} = 7$  ат. %. Тем не менее, исходя из полученных результатов, можно заключить, что результаты по водородопроницаемости для сплава с 7 ат. % нельзя сравнивать с данными, найденными со сплавами других составов в силу разной структуры сплава. С другой стороны, наблюдается немонотонное снижение значений как диффузионных, так и кинетических параметров водородопроницаемости для сплавов с  $X_{pb} > 7$  ат. %. В данной связи отметим, что используемый в работе сплав с  $X_{pb} = 11$  ат. % имел дополнительные деформации, связанные со сгибами образца. Последнее могло привести к увеличению параметра водородопроницаемости.

Теоретическая модель, развитая для образцов полубесконечной толщины, достаточно адекватно описывает процессы катодной инжекции и анодной экстракции атомарного водорода на исследуемых сплавах системы Pd–Pb с с разным содержанием свинца. В частности, полный анодный спад тока ступенчатых хроноамперограмм вполне адекватно описывается уравнением:

$$i_a(\tau) = i_a^\infty - \frac{F[c_H^s(\eta_c) - c_H^e]}{\pi^{1/2} t^{1/2}} D_H^{1/2} \times \left( 1 - \frac{\bar{k} \pi^{1/2} t^{1/2}}{D^{1/2}} \right) \exp \frac{\bar{k}^2 \tau}{D_H} \operatorname{erfc} \frac{\bar{k} \tau}{D_H^{1/2}}. \quad (4)$$

Здесь  $\tau = t - t_c$ . В анодной хроноамперограмме (4) выделить участки, соответствующие процессам фазограничного перехода и диффузии, по отдельности не представляется возможным.

**Таблица 3.** Коэффициенты водородопроницаемости, рассчитанные по анодным хроноамперо- и хронокулонограммам для фольги системы Pd–Pb с разным содержанием свинца

$X_{pb}$ , ат.%	3	5	7	9	11
$K_D (i_a) \times 10^8$ , моль/см <sup>2</sup> ·с <sup>1/2</sup>	3.01 ± 0.04	4.41 ± 0.01	14.27 ± 0.30	1.49 ± 0.02	8.08 ± 0.30
$K_D (q_a) \times 10^8$ , моль/см <sup>2</sup> ·с <sup>1/2</sup>	4.86 ± 0.02	4.54 ± 0.02	7.11 ± 0.15	16.33 ± 0.05	23.87 ± 0.09

Поэтому процессы инжекции и экстракции атомарного водорода рассматривали только в рамках режима твердофазно-диффузионной кинетики. Считали, что при достаточно заметных временах данные процессы лимитируются только твердофазной диффузией атомарного водорода в металлическом образце. С учетом данного предположения участок анодной  $i, t$ -кривой при  $t > 50$  с хорошо линеаризуются в координатах  $i_a - [1/t^{1/2} - 1/t_c^{1/2}]$  в соответствии с уравнением:

$$i_a(\tau) = i_a^\infty - \frac{FK_D}{\pi^{1/2}} \left( \frac{1}{\tau^{1/2}} - \frac{1}{t_c^{1/2}} \right). \quad (5)$$

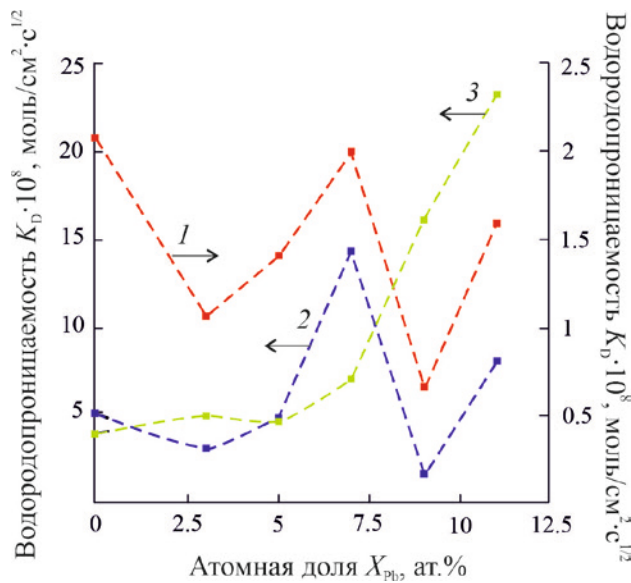
Значение коэффициента водородопроницаемости  $K_D$  также может быть найдено из наклона хронокулонограмм, перестроенных в координатах  $q_a(\tau) - [\tau^{1/2} + t_c^{1/2} - t^{1/2}]$  согласно уравнению:

$$q_a(\tau) \approx i_a^\infty \tau + \frac{2FK_D}{\pi^{1/2}} [\tau^{1/2} + t_c^{1/2} - t^{1/2}]. \quad (6)$$

Параметры процессов инжекции и экстракции атомарного водорода, найденные из линейных зависимостей анодных спадов тока, представлены в табл. 3:

Из этих данных следует, что коэффициент водородопроницаемости, рассчитанный по анодным спадам тока, в целом несколько завышен по сравнению с  $K_D$ , рассчитанному по катодным спадам тока (рис. 6). Возможно, данное явление обусловлено эффектом дилатации кристаллической решетки сплавов на основе палладия. Отметим, что характер зависимостей  $K_D$ , найденных по катодным и анодным хроноамперограммам (рис. 6) от состава сплава, практически одинаков. В то же время значения  $K_D$ , рассчитанные из хро-





**Рис. 6.** Зависимость  $K_D$  от состава сплава, найденные по катодным (1) и анодным хроноамперограммам (2) и хронокулонограммам (3)

нокулонограмм, нелинейно возрастают при увеличении содержания свинца в сплаве. Причины такого расхождения пока не ясны.

Добавки свинца упрочняют палладий. Из представленных сплавов образец с содержанием свинца 11 ат. % обладает большей твердостью (HV) и более высоким пределом прочности ( $s_B$ ), чем остальные [12]. Вследствие этого данный образец обладает большей склонностью к образованию макродефектов, которые негативно сказываются на величине водородопроницаемости. Кроме того, данный состав близок к перетектическому для системы Pd–Pb, что также может сказаться на электрохимическом поведении образца.

Исходя из представленных рентгенограмм (рис. 1), можно заключить, что сплав, содержащий 7 ат. % Pb по кристаллографической ориентации весьма схож с чистым палладием. Следовательно, сравнение водородопроницаемости сплавов с содержанием Pb 7 и 11 ат. % со сплавами других составов некорректно. Поэтому среди Pd,Pb-сплавов с содержанием свинца 3, 5 и 9 ат. % наибольшей водородной проницаемостью обладает сплав с  $X_{Pb} = 5$  ат.%. При этом учитываются сплавы, одинаковой кристаллографической ориентации.

Полученные данные согласуются с результатами, представленными в [12]. Однако указанные значения водородной проницаемости, по-

лученные с применением физического метода калиброванного объема, не выявили заметного влияния ориентации грани. В то же время, используемый в данной работе электрохимический метод нестационарной хроноамперометрии оказался достаточно чувствительным к структурному состоянию поверхности образцов.

#### 4. Выводы

1. Инжекция и экстракция атомарного водорода исследуемых образцов Pd–Pb разного состава, полученных методом холодной прокатки, адекватно описывается математической моделью, развитой для электродов полубесконечной толщины.

2. Потенциодинамические и хроноамперометрические зависимости для сплавов системы Pd–Pb с содержанием свинца  $X_{Pb} \leq 11$  ат. % показывают, что небольшие добавки свинца к палладию не изменяют кинетики выделения водорода. Сплав с содержанием свинца 5 ат. % демонстрирует лучшую водородопроницаемость среди сплавов системы Pb–Pd, учитывая образцы одинаковой структуры.

3. Установлено, что при добавлении свинца в количестве до 7 ат. % в кристаллическую решетку палладия происходит рост как скорости ионизации атомарного водорода, так и водородопроницаемости. Однако дальнейшее увеличение содержания свинца в сплаве приводит к подавлению процесса. В тоже время добавки свинца приводят к снижению константы водородопроницаемости  $K_D$ , а также эффективной константы скорости процесса инъекции атомарного водорода  $k$  по сравнению чистым палладием.

4. Электрохимический метод хроноамперометрии оказался достаточно чувствителен к структурному состоянию поверхности образцов. Влияние структуры сплава особенно сказывается на стадии фазограничного обмена, что проявляется через эффективную константу скорости процесса инъекции атомарного водорода.

#### 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. Marikutsa A. V., Romyantseva 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>
2. 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*. 2016;470(5): 550–553. <https://doi.org/10.7868/S0869565216290168>
3. Ievlev V. M., Ryabtsev S. V., Shaposhnik A. V., Samoylov A. M., Kushev S. B., Sinelnikov A. A. Ultra-thin films of palladium oxide for oxidizing gases detecting. *Procedia Engineering*, 2016;168: 1106–1109. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.357>
4. Marikutsa A. V., Romyantseva 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>
5. 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>
6. Korotcenkov G., Cho B. K. Ozone measuring: What can limit application of SnO<sub>2</sub>-based conductometric gas sensors? *Sensors and Actuators B*. 2012;161(1): 28–44. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.12.003>
7. Словецкий Д. И., Чистов Е. М., Рошан Н. Р. Производство чистого водорода *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология*. 2004;1(9): 43–46. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9336911>
8. Yan F., Xu L., Wang Y. Application of hydrogen enriched natural gas in spark ignition IC engines: from fundamental fuel properties to engine performances and emissions *Journal of Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;82(1): 1457–1488. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.227>
9. Cappelletti A., Martelli F. Investigation of a pure hydrogen fueled gas turbine burner. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(15): 10513–10523. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.104>
10. Adhikari S., Fernando S. Hydrogen membrane separation techniques. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006;45(3): 875–881. <https://doi.org/10.1021/ie050644l>
11. Paglieri S. N., Way J. D. Innovations in palladium membrane research. *Separation and Purification Methods*. 2002;31(1): 1–169. <https://doi.org/10.1081/SPM-120006115>
12. Горбунов С. В., Канныкин С. В., Пенкина Т. Н., Рошан Н. Р., Чистов Е. М. Сплавы палладия со свинцом для очистки и выделения водорода из водородосодержащих газовых смесей. *Металлы*. 2017;(1): 63–69. Режим доступа: [www.elibrary.ru/item.asp?id=28394805](http://www.elibrary.ru/item.asp?id=28394805)
13. Иевлев В. М., Рошан Н. Р., Белоногов Е. К., Кущев С. Б., Канныкин С. В., Максименко А. А., Донцов А. И., Глазунова Ю. И. Водородопроницаемость фольги сплавов Pd–Cu, Pd–Ru Pd–In–Ru, полученной магнетронным распылением. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2012;14(4): 422–427. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18485336>
14. Iwaoka H., Ide T., Arita M., Horita Z. Mechanical property and hydrogen permeability of ultrafine-grained Pd–Ag alloy processed by high-pressure torsion. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(38): 24176–24182. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.235>
15. Sakamoto Y., Chen F. L., Kinari Y. Permeability and diffusivity of hydrogen through Pd–Y–In(Sn, Pb) alloy membranes. *Journal of Alloys and Compounds*. 1994;205(1–2): 205–210. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90790-0](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90790-0)
16. Vassiliev V., Mathon M., Gambino M., Bros J. P. The Pd–Pb system: excess functions of formation and liquidus line in the range 0 < X<sub>Pd</sub> > 0.60 and 600 < T < 1200 K. *Journal of Alloys and Compounds*. 1994;215(1-2): 141–149. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90831-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90831-1)
17. Durusell Ph., Feschotte P. The binary system Pd–Pb. *Journal of Alloys and Compounds*. 1996;236(1-2) 195–202. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02056-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02056-X)
18. Gierlotka W., Dębski A., Terlicka S., Sater-nus M., Fornalczyk A., Gašior W. On the Pb–Pd system. Calorimetric studies and ab-initio aided thermodynamic calculations. *Journal of molecular liquid*. 2020;316: 113806. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113806>
19. Федосеева А. И., Морозова Н. Б., Донцов А. И., Козадеров О. А., Введенский А. В. Холоднокатаные бинарные сплавы палладия с медью и рутением: внедрение и экстракция атомарного водорода. *Электрохимия*. 2022;58(9): 584–595. <https://doi.org/10.31857/S0424857022090055>
20. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu–Pd и Ag–Pd. I. Анализ модели. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014;50(6): 573–578. <https://doi.org/10.7868/S0044185614060138>
21. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. Фазограничный обмен и нестационарная

диффузия атомарного водорода в сплавах Cu–Pd и Ag–Pd. II. Экспериментальные данные. *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2015;51(1): 72–80. <https://doi.org/10.7868/S004418561501009X>

### Информация об авторах

*Морозова Наталья Борисовна*, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4011-6510>  
mnb@chem.vsu.ru

*Донцов Алексей Игоревич*, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; доцент кафедры физики, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3645-1626>  
dontalex@mail.ru

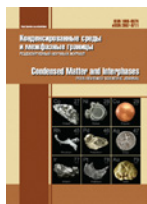
*Федосеева Анастасия Игоревна*, аспирантка 4-го года кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

<https://orcid.org/0000-0002-6041-7460>  
Kanamepsp@yandex.ru

*Введенский Александр Викторович*, д. х. н., профессор, профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>  
alvved@chem.vsu.ru

*Поступила в редакцию 29.11.2022; одобрена после рецензирования 07.12.2022; принята к публикации 15.12.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.*



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 615.453.4.014.6

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10982>

## Моделирование методом молекулярной динамики процесса прохождения липосомы с циннаризином через гематоэнцефалический барьер

Ю. А. Полковникова✉

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

### Аннотация

Липосомальные препараты обладают рядом преимуществ: защищают клетки организма от токсического действия лекарственных средств; пролонгируют действие введенного в организм лекарственного средства; защищают лекарственные вещества от деградации; способствуют проявлению нацеленной специфичности за счет селективного проникновения из крови в ткани; изменяют фармакокинетику лекарственных препаратов, повышая их фармакологическую эффективность; позволяют создать водорастворимую форму ряда лекарственных субстанций, увеличивая тем самым их биодоступность. В данной работе были проведены исследования по разработке методики определения степени включения в липосомы из соевого лецитина циннаризина, нашедшего широкое применение как корректора нарушений мозгового кровообращения. Целью данного исследования является определение расстояния между мембранами эндотелиоцитов, критического для прохождения липосомы через гематоэнцефалический барьер.

Моделирование изменения структуры липосомы с циннаризином, расположенной между двумя клеточными мембранами, проведено методом молекулярной динамики при различных расстояниях между мембранами. Квадратный плоский фрагмент двухслойной фосфолипидной мембраны был собран с использованием интернет-сервиса Charmm-GUI->Input Generator->Martini Maker->BilayerBuilder (<http://www.charmm-gui.org/?doc=input/tbilayer>). Оптимизация геометрии и моделирование молекулярной динамики в программе Gromacs 2019 с использованием силового поля Martini 2.2. По результатам моделирования крупнозернистой молекулярной динамики липосома из очищенного соевого лецитина с циннаризином, адсорбированным на ее внутренней и внешней поверхности, способна сохранять целостность, находясь между мембранами эндотелиоцитов при расстоянии между мембранами более 8 нм. При расстоянии между мембранами эндотелиоцитов менее 8 нм липосома с циннаризином, находящаяся между эндотелиоцитами, может терять структурную целостность за счёт слияния с мембраной эндотелиоцита.

В результате проведенных исследований установлено расстояние между мембранами эндотелиоцитов, при котором липосома с циннаризином, находящаяся между эндотелиоцитами, может терять структурную целостность за счёт слияния с мембраной эндотелиоцита.

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, липосомы, циннаризин, гематоэнцефалический барьер

**Для цитирования:** Полковникова Ю. А. Моделирование методом молекулярной динамики процесса прохождения липосомы с циннаризином через гематоэнцефалический барьер. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023; 25(1): 95–102. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10982>

**For citation:** Polkovnikova Yu. A. Simulation of the molecular dynamics of the passage of liposome with cinnarizine through the blood-brain barrier. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 95–102. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10982>

✉ Полковникова Юлия Александровна, e-mail: [juli-polk@mail.ru](mailto:juli-polk@mail.ru)

© Полковникова Ю. А., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.



## 1. Введение

Задачи направленной доставки лекарственных средств, а так же повышение их биодоступности, являются одними из приоритетных в фармакологии. В настоящее время разработка нового поколения лекарственных препаратов на основе липосом является стратегически важной, поскольку позволит решить многие задачи, связанные с направленной доставкой лекарственных веществ [1]. Липосомы привлекают исследователей как модельные системы для изучения механизмов функционирования биомембран, в качестве перспективных средств доставки биоактивных молекул и лекарственных средств, а так же за счет возможности широкого использования липосомальных форм лекарственных препаратов для лечения различных заболеваний [2]. Так, актуальна разработка липосомальных форм для терапии цереброваскулярных заболеваний [3, 4]. В настоящее время с этой целью применяют различные группы лекарственных препаратов, в том числе блокаторы кальциевых каналов, одним из самых широко применяемых и экономически доступных является лекарственный препарат циннаризин [5–11]. Многочисленные исследования лекарственного препарата подтвердили его эффективность при таких заболеваниях, как атеросклероз сосудов мозга без грубой очаговой симптоматики и ишемический инсульт. Он применяется после геморрагического инсульта и черепно-мозговых травм, при дисциркуляторной энцефалопатии [12].

Одним из сценариев проникновения липосом через гематоэнцефалический барьер является их прохождение между эндотелиоцитами [13, 14]. Такой сценарий становится возможным при патологических состояниях, когда проницаемость плотного соединения между эндотелиоцитами гематоэнцефалического барьера возрастает за счёт увеличения ширины щели между мембранами смежных клеток [15].

Цель исследования – определение расстояния между мембранами эндотелиоцитов, критического для прохождения липосомы через гематоэнцефалический барьер.

## 2. Экспериментальная часть

Для изучения процесса прохождения липосом через гематоэнцефалический барьер между эндотелиальными клетками было проведено моделирование изменения структуры липосомы с циннаризином, расположенной между двумя

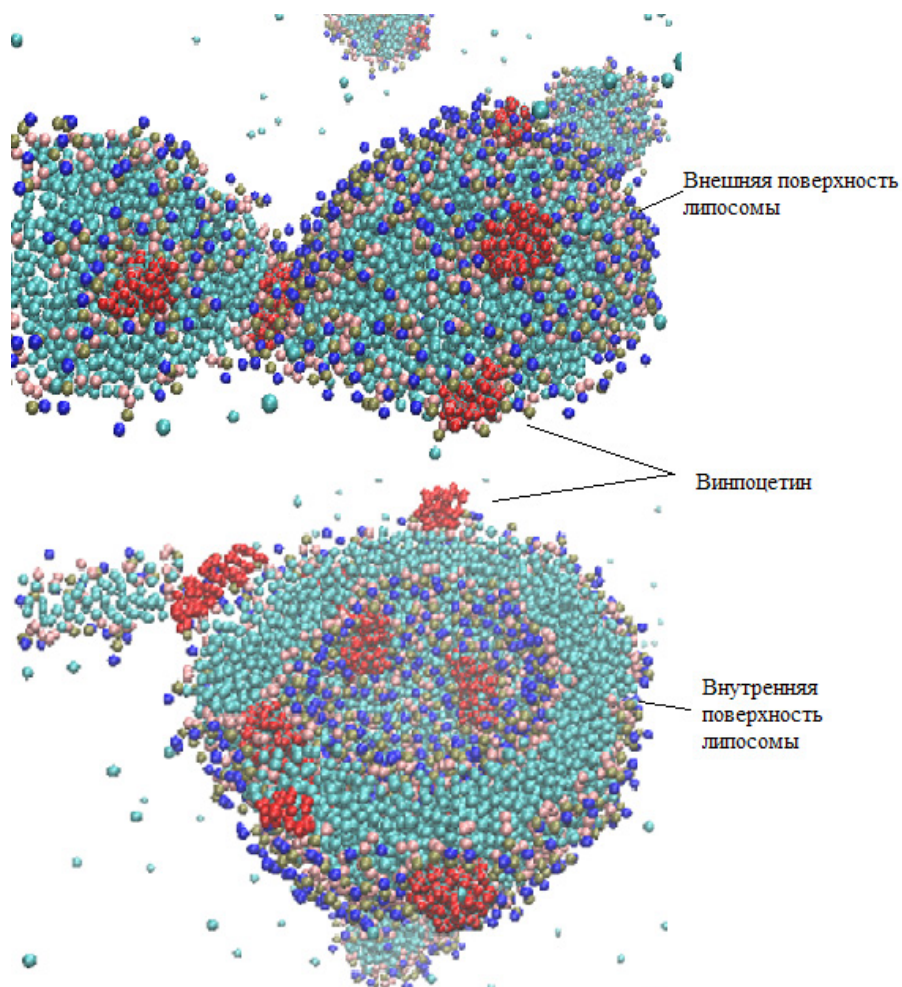
клеточными мембранами, методом молекулярной динамики при различных расстояниях между мембранами. В качестве исходной структуры для моделирования был использован сферический фрагмент системы из результатов моделирования молекулярной динамики образования липосомы в присутствии циннаризина. Данный фрагмент содержал липосому диаметром 14.7 нм с адсорбированными на внутренней и внешней поверхностях молекулами циннаризина (125), а также молекулы воды (рис. 1).

Далее с использованием интернет-сервиса Charmm-GUI->Input Generator->Martini Maker->BilayerBuilder (<http://www.charmm-gui.org/?doc=input/mbilayer>) [16-19] был собран квадратный плоский фрагмент двухслойной фосфолипидной мембраны. Состав данного фрагмента был задан, исходя из литературных данных о составе цитоплазматической мембраны эндотелиоцита [20]. Так же с обеих сторон мембраны были помещены слои молекул воды с необходимым для нейтрализации отрицательного заряда анионных фосфолипидов количеством ионов  $\text{Na}^+$  (табл. 1).

Липосома была помещена в водное окружение и совмещена с моделью клеточной мембраны эндотелиоцита с двух сторон от липосомы. Начальное расстояние между мембранами составляло 15.2 нм (151.81 Å) (табл. 2).

Далее проводились оптимизация геометрии и моделирование молекулярной динамики в программе Gromacs 2019 с использованием силового поля Martini 2.2 [21]. В процессе моделирования были использованы периодические граничные условия по всем осям координат. Предварительно проводилась оптимизация геометрии системы градиентными методом. Далее производилось термодинамическое уравновешивание с использованием термостатирования (310 К) и баростатирования (баростат Берендсена, 1 атм) [22,23]. Шаг моделирования в процессе термодинамического уравновешивания менялся от меньшего (0.5 фс) к большему (4 фс). Далее проводилось моделирование молекулярной динамики в течение 700 нс с шагом 5 фс (табл. 3).

Аналогичным образом производилось моделирование молекулярной динамики данной системы с уменьшенным расстоянием между мембранами. Для уменьшения расстояния часть молекул воды удалялась из пространства между мембранами.



**Рис. 1.** Адсорбция молекул циннаризина на внутренней и внешней поверхностях липосомы

**Таблица 1.** Состав модели клеточной мембраны эндотелиоцита

Компонент	Сокращенное название	Количество молекул
Диолеил-фосфатидилхолин	DOPC	78
Дипальмитоил-фосфатидилхолин	DPPC	368
Пальмитоил-олеил-фосфатидилхолин	POPC	226
Диолеил-фосфатидилэтаноламин	DOPE	42
Дипальмитоил- фосфатидилэтаноламин	DPPE	72
Пальмитоил-олеил-фосфатидилэтаноламин	POPE	56
Диолеил-фосфатидилсерин	DOPS	14
Дипальмитоил- фосфатидилсерин	DPPS	12
Пальмитоил-олеил-фосфатидилсерин	POPS	14
Дипальмитоил-фосфоинозитол	DPPI	34
Пальмитоил-олеил-фосфоинозитол	POPI	52
Дипальмитоил-сфингомиелин	DPSM	184
Пальмитоил-олеил-сфингомиелин	POSM	98
Холестерин	CHOL	534
Вода	–	49972
Ион Na <sup>+</sup>	–	126

**Таблица 2.** Состав моделируемой системы «липосома-циннаризин-клеточные мембраны»

Компонент	Сокращенное название	Количество молекул
Диолеил-фосфатидилхолин	DIPC	714
Диолеил-фосфатидилхолин	DOPC	156
Дипальмитоил-фосфатидилхолин	DPPC	736
Пальмитоил-олеил-фосфатидилхолин	POPC	681
Диолеил-фосфатидилэтанолламин	DOPE	84
Дипальмитоил-фосфатидилэтанолламин	DPPE	144
Пальмитоил-олеил-фосфатидилэтаноллами	POPE	112
Диолеил-фосфатидилсерин	DOPS	28
Дипальмитоил-фосфатидилсерин	DPPS	24
Пальмитоил-олеил-фосфатидилсерин	POPS	28
Дипальмитоил-фосфоинозитол	DPPI	68
Пальмитоил-олеил-фосфоинозитол	POPI	104
Дипальмитоил-сфингомиелин	DPSM	368
Пальмитоил-олеил-сфингомиелин	POSM	196
Холестерин	CHOL	1068
Вода	–	213136
Ион Na <sup>+</sup>	–	126
Ион Cl <sup>-</sup>	–	250
Циннаризин -катион	–	125

**Таблица 3.** Этапы моделирования системы «липосома-циннаризин-клеточные мембраны»

Этап	Тип запуска	Количество шагов	Шаг, фс	Длительность, нс	Баростат/тензиостат	Термостат
1	Оптимизация геометрии	10000				
2	Молекулярная динамика	2000000	0.5	1	Берендсена, полуизотропный, 1 атм по z и 1 атм. по x и y, константа времени 6 пс	Масштабирование скоростей, константа времени 1 пс, температура 310 К
3	Молекулярная динамика	5000000	1	5	Берендсена, полуизотропный, 1 атм. по z и 1 атм по x и y, константа времени 6 пс	Масштабирование скоростей, константа времени 1 пс, температура 310 К
4	Молекулярная динамика	200000000	4	800	Берендсена, полуизотропный, 1 атм. по z и 1 атм. по x и y, константа времени 6 пс	Нозе–Гувера, константа времени 5 пс, температура 310 К

### 3. Результаты и обсуждение

Результаты моделирования с указанием расстояния между мембранами приведены в табл. 4.

В табл. 5 приведены пространственные структуры состояний исследуемой системы в течение 700 наносекунд моделирования молекулярной динамики после термодинамического уравнивания для системы с наименьшим расстоянием между мембранами (3.8 нм). При расстоянии между мембранами 3.8 нм происходит слияние липосомы с клеточной мембраной.

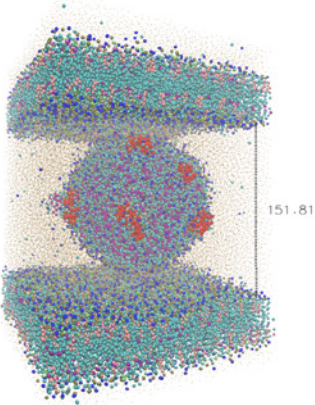
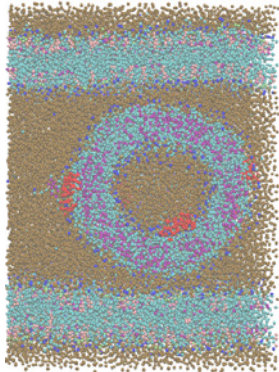
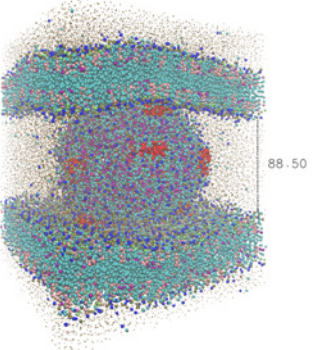
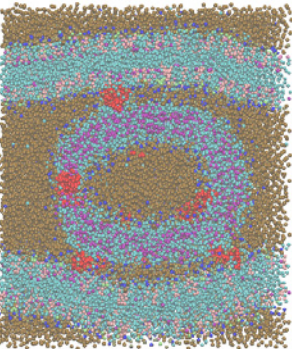
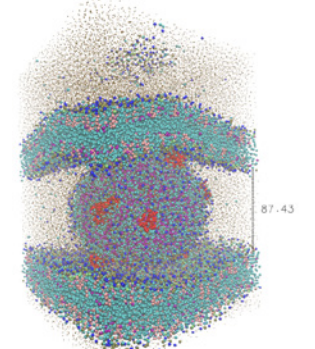
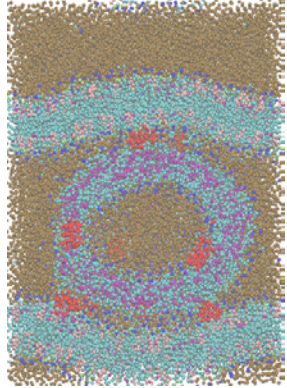
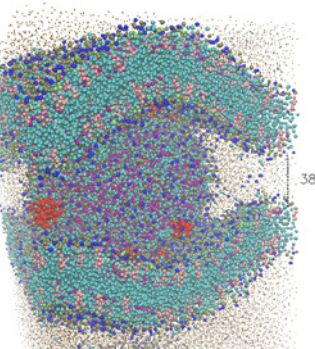
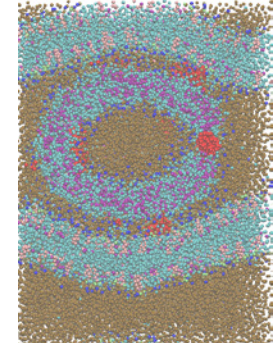
Слияние начинается с адгезии липосомы на поверхности клеточной мембраны (200 нс) и образования перемычки между липосомой и клеточной мембраной (300–400 нс). Далее происходит полуслияние липосомы с клеточной мембраной – объединение внешних слоев мембран липосомы и клетки (700 нс).

### 4. Выводы

1. По результатам моделирования крупнозернистой молекулярной динамики липосома из



**Таблица 4.** Моделирование молекулярной динамики системы «липосома-циннаризин-клеточные мембраны» при различном расстоянии между мембранами

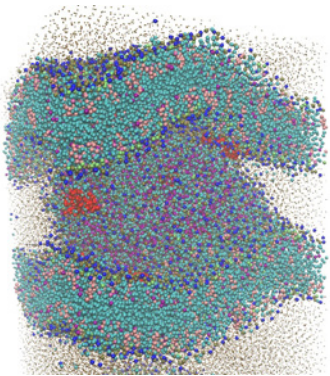
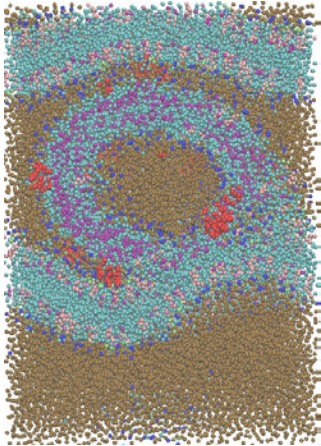
Расстояние между мембранами, нм	Состояние системы	
15.2		
8.9		
8.7		
3.8		



**Таблица 5.** Моделирование молекулярной динамики системы «липосома-циннаризин-клеточные мембраны» для системы с расстоянием между мембранами 3.8 нм

Время, нс	Состояние системы	
	1	2
100		
200		
400		
600		

Окончание табл. 5

700		
-----	---	--

очищенного соевого лецитина с циннаризином адсорбированным на ее внутренней и внешней поверхности способна сохранять целостность, находясь между мембранами эндотелиоцитов при расстоянии между мембранами более 8 нм.

2. Результаты моделирования крупнозернистой молекулярной динамики так же показывают, что при расстоянии между мембранами эндотелиоцитов менее 8 нм липосома с циннаризином, находящаяся между эндотелиоцитами, может терять структурную целостность за счёт слияния с мембраной эндотелиоцита.

### 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. Hou G., Niu J., Song F., Liu Z., Liu S. Studies on the interactions between ginsenosides and liposome by equilibrium dialysis combined with ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*. 2013;923–924: 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2013.01.035>

2. Сариев А. К., Абаимов Д. А., Сейфулла Р. Д. Проблема повышения биодоступности лекарственных средств методами нанофармакологии: фармакокинетика липосомальных препаратов. *Экспериментальная и клиническая фармакология*. 2010;11: 34–38. <https://doi.org/10.30906/0869-2092-2010-73-11-34-38>

3. Камчатнов П. Р., Сальникова Г. С., Михайлова Н. А. Хронические расстройства мозгового кровообращения и возможности их фармакологической коррекции. *Журнал неврологии и психиатрии*

им. С. С. Корсакова. 2012;112(6): 72–75. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17912111>

4. Долгова И. Н., Стародубцев А. И. Хроническая цереброваскулярная патология у пациентов молодого возраста. *Медицинский вестник Северного Кавказа*. 2011;1: 26–29. Режим доступа: <https://med-click.ru/uploads/files/docs/hronicheskaya-tserebrovaskulyarnaya-patologiya-u-patsientov-molodogo-vozrasta.pdf>

5. Glukhova O. E. Liposome drug delivery system across Endothelial plasma membrane: Role of distance between Endothelial cells and blood flow rate. *Molecules*. 2020;25: 1875. <https://doi.org/10.3390/molecules25081875>

6. Jo S., Kim T., Iyer V.G., Im W. CHARMM-GUI: A Web-based Graphical User Interface for CHARMM. *Journal of Computational Chemistry*. 2008;29: 1859–1865. <https://doi.org/10.1002/jcc.20945>

7. Qi Y., Ingólfsson H. I., Cheng X., Lee J., Marrink S. J., Im W. CHARMM-GUI Martini Maker for Coarse-Grained Simulations with the Martini Force Field. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2015;1: 4486–4494. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00513>

8. Tian Y., Shen S, Gu L., Zhou J., Li Y., Zheng X. Computer-aided design of glucoside brain-targeted molecules based on 4PYP. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 2021;103: 107819. <https://doi.org/10.1016/j.jmkgm.2020.107819>

9. Dar K. B., Bhat A. H., Amin S., ... Ganie S. A. Modern computational strategies for designing drugs to curb human diseases: a prospect. *Current Topics in Medicinal Chemistry*. 2018;18(31): 2702–2719. <https://doi.org/10.2174/1568026619666190119150741>

10. Scholtz A. W., Hahn A., Stefflova B., ... Weishaar G. Efficacy and safety of a fixed combination of Cinnarizine 20 mg and Dimenhydrinate 40 mg vs Betahistine Dihydrochloride 16 mg in patients with



peripheral vestibular vertigo: a prospective, multinational, multicenter, double-blind, randomized, non-inferiority clinical trial. *Clinical Drug Investigation*. 2019;39(11): 1045–1056. <https://doi.org/10.1007/s40261-019-00858-6>

11. Ivanova L., Nikolov R., Tsikalova P., Nikolova M. Experimental rheoencephalographic studies on the effect of the cinnarizin analogue As2 on cerebral circulation. *Acta Physiol Pharmacol Bulg.* 1979;5(2): 47–52.

12. Asadi P., Zia Ziabari S. M., Majdi A., Vatanparast K., Naseri Alavi S. A. Cinnarizine/betahistine combination vs. the respective monotherapies in acute peripheral vertigo: a randomized triple-blind placebo-controlled trial. *European Journal of Clinical Pharmacology*. 2019;75(11): 1513–1519. <https://doi.org/10.1007/s00228-019-02741-x>

13. Sethi S., Mangla B., Kamboj S., Rana V. A. QbD approach for the fabrication of immediate and prolong buoyant cinnarizine tablet using polyacrylamide-g-corn fibre gum. *International Journal of Biological Macromolecules* 2018;117: 350–361. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.178>

14. Maghsoodi M., Nokhodchi A., Oskuei M. A., Heidari S. Formulation of Cinnarizine for stabilization of its physiologically generated supersaturation. *AAPS PharmSciTech*. 2019;20(3): 139. <https://doi.org/10.1208/s12249-019-1338-7>

15. Wang X., Liu W., Du K. Palaeontological evidence of membrane relationship in step-by-step membrane fusion. *Molecular Membrane Biology*. 2011;28: 115–122. <https://doi.org/10.3109/09687688.2010.536169>

16. Hsu P.-C., Bruininks B. M. H., Jefferies D., ... Im W. CHARMM-GUI Martini Maker for modeling and simulation of complex bacterial membranes with lipopolysaccharides. *Journal of Computational Chemistry*. 2017;15: 38(27):2354–2363. <https://doi.org/10.1002/jcc.24895>

17. van Hoogevest P., Wendel P. A. The use of natural and synthetic phospholipids as pharmaceutical excipients. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2014;116: 1088–1110. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400219>

18. Marrink S. J., Risselada H. J., Yefimov S., Tieleman D. P., de Vries, A. H. The MARTINI force field: Coarse grained model for biomolecular simulations. *Journal of Physical Chemistry B*. 2007;111: 7812–7824. <https://doi.org/10.1021/jp071097f>

19. Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., Di Nola A., Haak J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*. 1984;81(8): 3684–3690. <https://doi.org/10.1063/1.448118>

20. Cansella M., Gouygoub J.-P., Jozefonvicza J., Letourneura D. Lipid composition of cultured endothelial cells in relation to their growth. *Lipids*. 1997;32: 39–44. <https://doi.org/10.1007/s11745-997-0006-3>

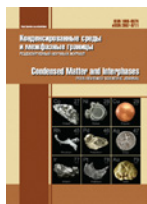
### Информация об авторах

Полковникова Юлия Александровна, к. фарм. н., доцент кафедры фармацевтической технологии и фармацевтической химии фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0123-9526>  
juli-polk@mail.ru

Поступила в редакцию 12.09.2022; одобрена после рецензирования 10.10.2022; принята к публикации 15.10.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.





## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.911

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10978>

### Исследования полуполярного нитрида галлия, выращенного на m-сапфире хлоридной газофазной эпитаксией

П. В. Середин<sup>1</sup>✉, Н. А. Курило<sup>1</sup>, Али О. Радам<sup>1</sup>, Н. С. Буйлов<sup>1</sup>, Д. Л. Голощапов<sup>1</sup>, С. А. Ивков<sup>1</sup>, А. С. Леньшин<sup>1</sup>, И. Н. Арсентьев<sup>2</sup>, А. В. Нащекин<sup>2</sup>, Ш. Ш. Шарофидинов<sup>2</sup>, А. М. Мизеров<sup>3</sup>, М. С. Соболев<sup>3</sup>, Е. В. Пирогов<sup>3</sup>, И. В. Семейкин<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл. 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Политехническая, 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук»,  
ул. Хлопина, 8, корпус 3, лит. А, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

<sup>4</sup>АО «Научно-исследовательский институт электронной техники»,  
ул. Старых Большевиков, 5, Воронеж 394033, Российская Федерация

#### Аннотация

В нашем исследовании мы проанализировали результат влияния неполярной m-плоскости сапфировой подложки на структурные, морфологические, оптические свойства и Рамановское рассеяние выращенной эпитаксиальной пленки GaN.

Мы обнаружили, что выбранные технологические условия хлорид гидридной эпитаксии позволяют получить образцы структурно качественного полуполярного вюрцитного нитрида галлия с (11̄22) ориентацией на m-сапфире. С использованием комплекса структурно-спектроскопических методов анализа изучены структурные, морфологические и оптические свойства пленок, определен уровень остаточных биаксиальных напряжений. Набор результатов свидетельствует о высоком структурном и оптическом качестве эпитаксиальной пленки нитрида галлия. Оптимизация использованной технологической методики в будущем может стать многообещающим подходом роста качественных GaN структур на подложках m-сапфира.

**Ключевые слова:** GaN, AlN, m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, химическая газофазная эпитаксия

**Источник финансирования:** исследование выполнено при финансовой гранта Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № ФЗГУ-2020-0036, № ФСРМ-2020-0008), а также Государственного задания ФТИ им. А. Ф. Иоффе.

В части методологии данное исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда №19-72-10007.

**Благодарности:** электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях», поддержанного Минобрнауки России.

**Для цитирования:** Середин П. В., Курило Н. А., Али О. Радам, Буйлов Н. С., Голощапов Д. Л., Ивков С. А., Леньшин А. С., Арсентьев И. Н., Нащекин А. В., Шарофидинов Ш. Ш., Мизеров А. М., Соболев М. С., Пирогов Е. В., Семейкин И. В. Исследования полуполярного нитрида галлия, выращенного на m-сапфире хлоридной газофазной эпитаксией. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 103–111. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10978>

**For citation:** Seredin P. V., Kurilo N. A., Ali O. Radam, Builov N. S., Goloshchapov D. L., Ivkov S. A., Lenshin A. S., Arsentiev I. N., Nashchekin A. V., Sharofidinov Sh. Sh., Mizerov A. M., Sobolev M. S., Pirogov E. V., Semyekin I. V. Study of semi-polar gallium nitride grown on m-sapphire by chloride vapor-phase epitaxy. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 103–111. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10978>

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

© Середин П. В., Курило Н. А., Али О. Радам, Буйлов Н. С., Голощапов Д. Л., Ивков С. А., Леньшин А. С., Арсентьев И. Н., Нащекин А. В., Шарофидинов Ш. Ш., Мизеров А. М., Соболев М. С., Пирогов Е. В., Семейкин И. В., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Все возрастающий интерес к полупроводникам  $A_{III}N$  обусловлен возможностями этих соединений, обеспечивающих создание на их основе широкого спектра новых устройств электронной компонентной базы [1].

Эпитаксиальные пленки  $A_{III}N$  в большинстве случаев выращивают на инородных экономически доступных подложках (сапфир, кремний, карбид кремния), имеют вюрцитную, гексагональную модификацию. Нитриды третьей группы являются полярными материалами, то есть у них отсутствует инверсионная симметрия.

Отсутствие инверсионной симметрии в гексагональных решетках соединений  $A_{III}N$  обуславливает их поляризационные свойства, которые исключительно важны при рассмотрении механизмов рекомбинации в светоизлучающих приборах, характеристик двумерного электронного газа в СВЧ-транзисторах и в других приложениях.

Большие значения пьезоэлектрических констант в условиях сильных напряжений несоответствия в гетероструктурах III-N приводят к большим значениям пьезополей ( $<10^7$  В/см) и, следовательно, к существенному пространственному разделению носителей заряда в квантоворазмерных гетероструктурах. Данный эффект широко используется в СВЧ-транзисторах на основе AlGaN для создания двумерного электронного газа с повышенной подвижностью. С другой стороны, это разделение в гетероструктурах с квантовыми ямами (КЯ) сопровождается не только красным сдвигом эффективной ширины запрещенной зоны, но и приводит к снижению вероятности излучательной рекомбинации из-за уменьшения перекрытия волновых функций электрона и дырки (эффект Штарка) [2–4].

По этой причине в настоящее время наряду с исследованиями особенностей синтеза полярных  $A_{III}N$  соединений ведутся активные исследования, направленные на разработку технологических подходов для эпитаксиального синтеза высококачественных неполярных или полуполярных  $A_{III}N$  соединений [5, 6].

Для эпитаксиального синтеза пленок нитридов  $A_{III}N$  с различной ориентацией используются различные технологии: молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ), газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (ГФЭМОС), а также хлоридная газофазная эпитаксия (ХГЭ). Последняя позволяет синтезировать  $A_{III}N$  слои с наиболее высокой скоростью роста и является

наиболее перспективной технологией для создания объемных  $A_{III}N$  слоев высокого [7–14].

В настоящей работе представлены результаты исследований гетероструктуры GaN/AlN, выращенной на подложке m- $Al_2O_3$  методом ХГЭ, проведенных с применением комплекса структурно-спектроскопических методов.

## 2. Экспериментальная часть

Оптимальные технологические условия, используемые в данной работе для роста слоев AlN и GaN, были определены в серии предварительных экспериментов по синтезу соединений AlN и GaN методом ХГЭ на подложках c-сапфира ( $Al_2O_3$ ), кремния (Si) и карбида кремния (SiC/Si). Также в этих экспериментах было экспериментально установлено, что использование буферных слоев AlN даёт возможность избежать появления трещин в процессе роста основного слоя GaN и значительно уменьшает значения упругих деформаций, а также может задавать кристаллографическое направление роста. Например, в работе [15] на подложке кремния Si(100) с использованием ориентированного буферного слоя AlN толщиной 600 нм в направлении плоскости 10–12, 10–13, удалось вырастить полуполярный слой GaN в направлении плоскости (10–13). При проведении серии экспериментов по осаждению буферных слоев AlN на подложках c-сапфира и Si были установлены оптимальные температуры подложки в диапазоне 1080–11000 °С. Оптимальной температурой осаждения буферного слоя AlN на подложке сапфира оказалось  $T = 1080$  °С, а для кремния она оказалась  $T = 11000$  °С. Более подробная информация об эпитаксиальном росте AlN на подложке кремния приведена в работе [16].

В данной работе рост гетероструктуры GaN/AlN методом ХГЭ проводился на подложке m-сапфира (m- $Al_2O_3$ ) в два этапа. На первом этапе осуществлялось осаждение буферного слоя AlN при температуре  $T = 1080$  °С. Время осаждения буферного слоя составляло 3 минуты. На втором этапе на буферном слое AlN осуществлялось осаждение основного слоя GaN при температуре  $T = 1050$  °С.

Диагностика образцов была выполнена с использованием набора структурно-спектроскопических методов анализа.

Микроскопические исследования были выполнены с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-7001F (Jeol) и сканирующего зондового микроскопа Femtoscan-001 (NT MDT).

Данные рентгеновской дифракции были получены при комнатной температуре с помощью дифрактометра ДРОН-4-07 и с использованием характеристического излучения кобальтовой трубки.

Спектры микрорамановского рассеяния были получены с использованием Рамановского микроскопа RamMix 532 с лазерным возбуждением 532 нм.

Спектры фотолюминесценции образцов были получены на установке измерения фотолюминесценции и оптического отражения Accent RPM Sigma. Исследования проводились при комнатной температуре при возбуждении лазером с длиной волны излучения 266 нм,  $W = 5 \text{ Вт/см}^2$ .

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показано РЭМ изображение поперечного сечения (скола) гетероструктуры GaN/AlN/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Данные РЭМ позволили не только определить номинальные толщины выращенных ХГЭ слоев AlN и GaN (приведены на рис. 1), но и качественно оценить особенности развития морфологии слоев в процессе их роста методом ХГЭ. На рис. 1 видно, что AlN и GaN в выращенной гетероструктуре росли сплошным слоем. При этом буферный слой AlN имел относительно шероховатую морфологию, в то время как в процессе роста основного слоя GaN происходило постепенное изменение морфологии GaN от шероховатой, наблюдающейся вблизи интерфейса GaN/AlN к более гладкой морфологии GaN слоя. Также следует отметить отсутствие микротрещин в обоих слоях.

На рис. 2 представлены полученные с использованием атомно-силовой микроскопии изображения микроучастков поверхности эпитаксиальной пленки GaN, выращенной на m-

плоскости сапфировой подложки. Хорошо видно, что пленка имеет морфологию ступенчатой террасы, с особенностями поверхности в виде перьев (V-образных элементов), ориентированных вдоль направления (0001) сапфировой подложки. Этот результат совпадает с уже известными литературными данными не только для GaN слоев [10, 17, 18], но и для  $\alpha\text{-(AlGa)}_2\text{O}_3$  [19] выращенных на m-плоскости сапфира. В выбранных условиях эпитаксиального роста слияние N-полярных {1<sup>-</sup>103} граней оказалось энергетически выгодным, что привело к образованию наблюдаемого рельефа поверхности [20]. Этот результат согласуется с обсуждениями из работы [17], в которой семиполярный рост GaN на m-сапфире был выполнен с использованием осаждения из газовой фазы.

На рис. 3 представлен рентгеновский  $\omega/2\theta$  скан гетероструктуры GaN/AlN/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и под-

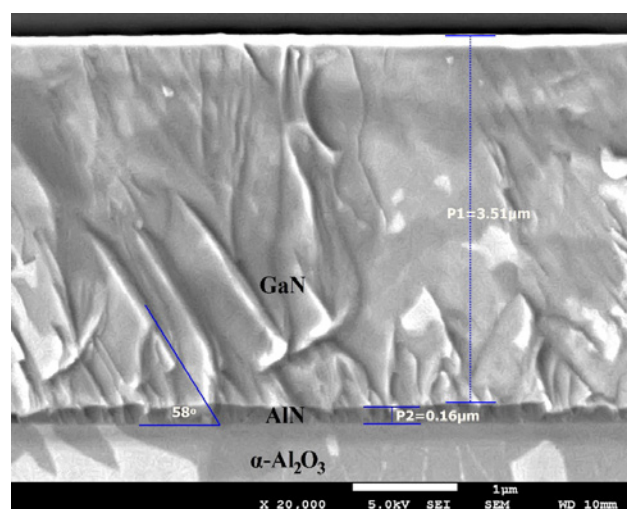


Рис. 1. СЭМ изображения скола гетероструктуры GaN/AlN/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

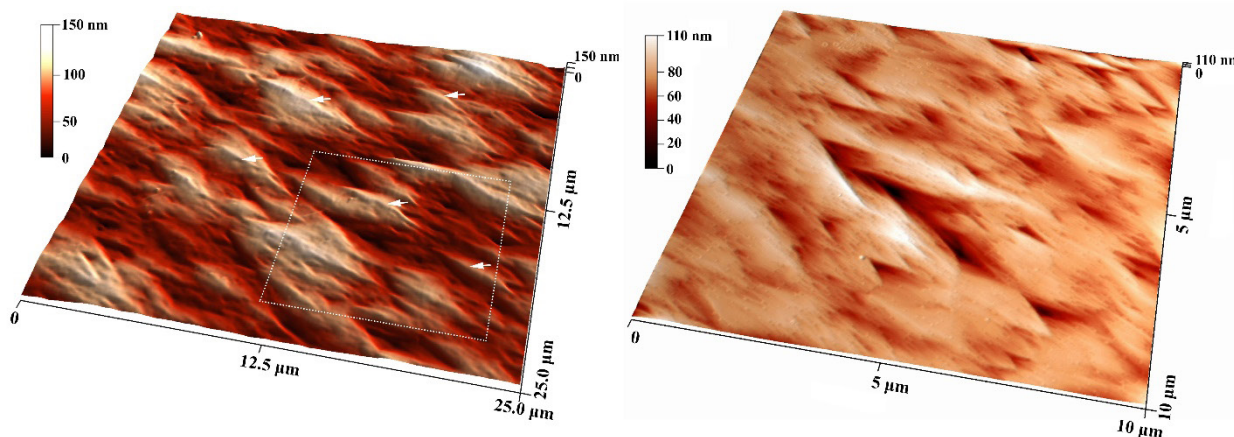
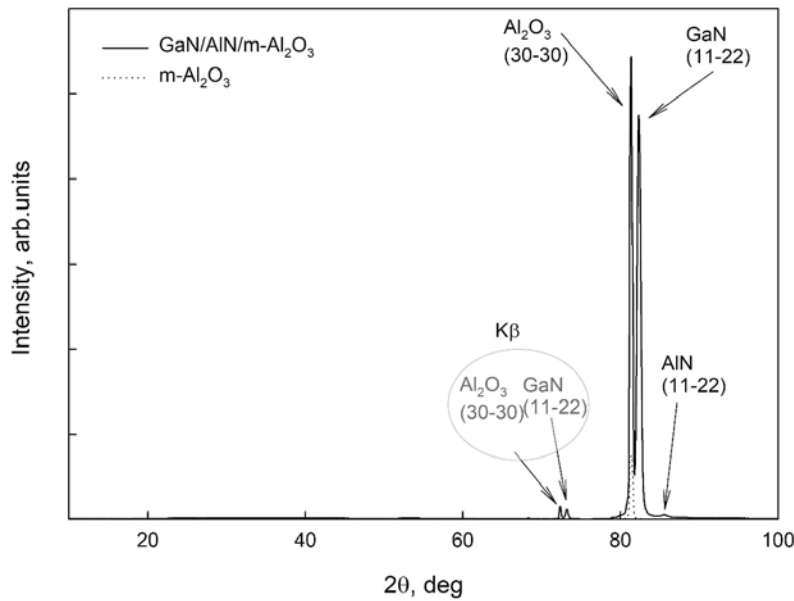


Рис. 2. АСМ изображения рельефа микроучастков поверхности гетероструктуры GaN/AlN/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>





**Рис. 3.** Рентгеновский  $\omega/2\theta$  скан скан гетероструктуры GaN/AlN/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ложки m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в логарифмической шкале интенсивности. Профиль дифракции приведен в области  $2\theta = 10\text{--}100^\circ$ , где расположен ряд основных дифракционных рефлексов.

Анализ показывает, что наиболее интенсивным отражением здесь является (30 30) линия сапфировой подложки. Следует отметить, что на  $\omega/2\theta$  скане присутствуют и другие отражения приписываемые дифракции от m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (этот диапазон углов не представлен на рис. 3), что связано с наличием отклонения ориентации подложки от ее базового среза. Что касается эпитаксиальной пленки, то эксперимент показывает, что на  $\omega/2\theta$  скане присутствуют два отражения под углами большими, чем у сапфировой подложки, которые соответствуют дифракции от плоскости (11 22) вюрцитных слев GaN и AlN.

Используя теорию упругости [21–24] для кристаллов с вюрцитной решеткой деформация в плоскости роста  $\epsilon_{xx}$  (вдоль оси *a*) может быть определена, исходя из следующего соотношения [25]:

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{11-22} = \frac{d - d_0}{d_0}. \tag{1}$$

Здесь *d* и *d*<sub>0</sub> – экспериментальное межплоскостное расстояние для рефлекса 11 22, *d*<sub>0</sub> – межплоскостное расстояние для рефлекса 11 22 для ненапряженного кристалла GaN. В соответствии с литературными данными *d*<sub>0</sub> = 1.3588 Å [26, 27].

Далее в соответствии с известным соотношением [28] могут быть рассчитаны биаксиальные напряжения в плоскости роста *d*<sub>xx</sub>:

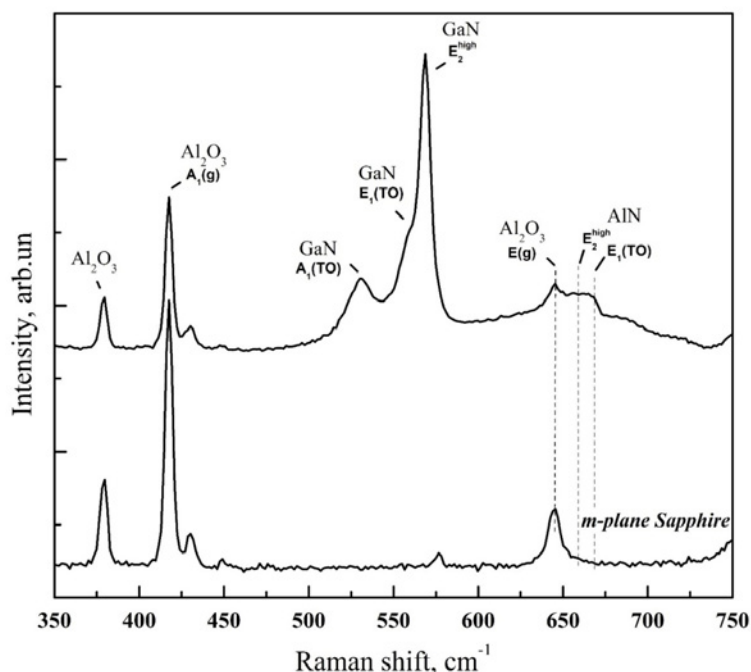
$$\sigma_{xx} = M\epsilon_{xx}. \tag{2}$$

Здесь *M* – двухосный модуль упругости для кристаллического материала с вюрцитной решеткой, значение которого для GaN ~ 478.5 ГПа. Расчет показывает, что деформации в плоскости роста являются растягивающими ( $\epsilon_{xx} \sim 0.00088$ ), в то время как возникающие биаксиальные напряжения в плоскости роста *d*<sub>xx</sub>  $\sigma_{xx}$  лежат около ~ 420 МПа.

Неоднократно демонстрировалось, что спектроскопия комбинационного рассеяния является методом определения тонких структурных свойств кристаллов и весьма чувствителен к примесям, составу, кристаллической структуре, ориентации кристалла и механическим напряжениям.

На рис. 4 приведены спектры микрорамановского рассеяния от эпитаксиальной гетероструктуры и использованной m-сапфировой подложки. Учитывая ориентацию образца и в соответствии с правилом отбора в Рамановском спектре полуполярного GaN присутствуют максимумы, которые могут быть соотнесены с фонными модами A<sub>1</sub>(TO), E<sub>1</sub>(TO), E<sub>2</sub><sup>high</sup> для кристалла со структурой вюрцита [29]. Максимумы в спектре комбинационного рассеяния при 370, 417, 644 см<sup>-1</sup> представляют типичные характеристические комбинационно-активные моды сапфира (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с симметрией A<sub>1g</sub> и E<sub>1g</sub> [30].

Кроме того, в спектре образца присутствуют два низкоинтенсивных колебания в области 655 и 670 см<sup>-1</sup>. Они могут быть приписаны моде



**Рис. 4.** Спектры комбинационного рассеяния от эпитаксиальной гетероструктуры GaN/AlN/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и подложки сапфира

E<sub>2</sub><sup>high</sup> AlN самой сильной из разрешенных мод в пленках вюрцитного AlN для использованной в нашем эксперименте геометрии обратного рассеяния z(xy)z' и моде E<sub>1</sub>(TO) AlN соответственно [31,32].

Известно, что интенсивность и полуширина (FWHM) фоновой моды E<sub>2</sub><sup>high</sup> GaN отражает структурное качество кристаллов эпитаксиальной пленки. Пленки GaN с высокой плотностью дислокаций обычно имеют спектр с большей полной шириной на полувысоте [29]. Исходя из полученных нами результатов микрорамановского рассеяния FWHM фоновой моды, E<sub>2</sub><sup>high</sup> в спектре составляет ~7 см<sup>-1</sup>. Сравнение с результатами аналогичных предыдущих работ показывает, что ширина моды E<sub>2</sub><sup>high</sup> в Рамановском спектре для полуполярного (11̄22) GaN была существенно больше и лежала в области 9.5–12 см<sup>-1</sup>.

Наблюдение узкого пика E<sub>2</sub><sup>high</sup> GaN и интенсивного пика E<sub>1</sub>(TO) в спектрах комбинационного рассеяния указывает на то, что были получены высококачественные семиполярные (11̄22) пленки GaN практически без деформации.

Оценку структурного качества эпитаксиальной пленки, а именно величины напряжений в слое GaN, можно получить исходя из определения сдвига основного максимума в рамановском спектре.

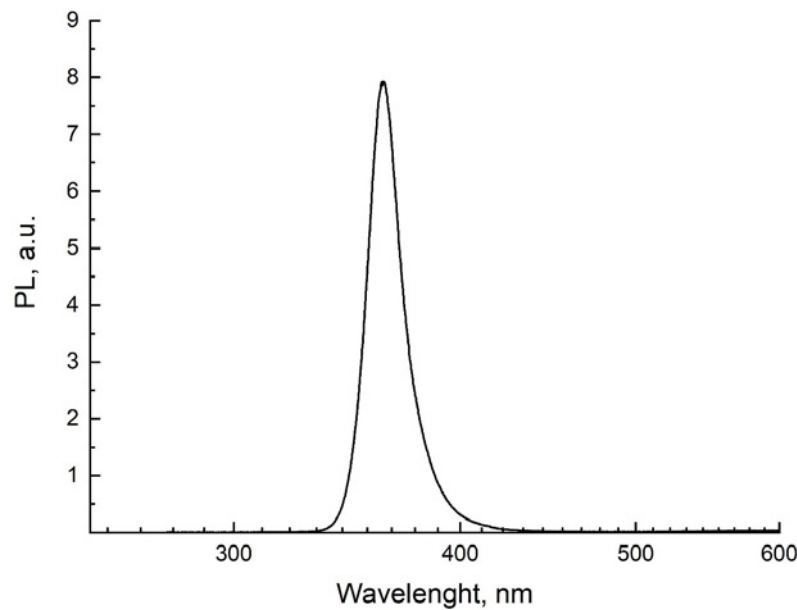
Величина биаксиального напряжения для полуполярной пленки GaN, выращенной на

m-сапфире, может быть оценена по следующей формуле:

$$\Delta\omega = k\sigma, \tag{3}$$

где  $\sigma$  – величина остаточных биаксиальных напряжений в эпитаксиальном слое,  $k$  – коэффициент преобразования двухосного напряжения в Рамановский сдвиг. Коэффициент преобразования для E<sub>2</sub><sup>high</sup> моды GaN принимает величину 4.3 (см<sup>-1</sup>·ГПа<sup>-1</sup>) [33]. Рассчитанная из соотношения (3) величина биаксиального напряжения в GaN слое составляет ~ 117 МПа и свидетельствует о эффективной релаксации упругих напряжений в эпитаксиальном слое GaN. Следует отметить, что определенная величина остаточных биаксиальных напряжений в 2.5 раза ниже, чем рассчитанная на основе результатов омега скана XRD.

Оптическое качество эпитаксиального слоя может быть оценено исходя из фотолюминесценции (PL) [34–36]. На рис. 5 представлен спектр PL GaN слоя, полученный при комнатной температуре. Видно, что в спектре присутствует основной интенсивный пик с максимумом, локализованным около 3.4154 эВ. Полуширина на половине максимума пика фотолюминесценции составляет ~ 0.16 эВ, что значительно меньше многих описанных ранее в литературе значений для GaN выращенного на m-сапфире, тем не менее наблюдаемый достаточно широкий спектр PL может свидетельствовать об от-



**Рис. 5.** Спектр PL гетероструктуры GaN/AlN/m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при комнатной температуре

носителю высокой плотности дефектов в выращенном слое [8, 9, 17].

Следует отметить, что в спектре не наблюдается дополнительно никакой эмиссии в низкоэнергетической области около 3.0-3.1 эВ, связанной либо с сильно локализованными экситонами [9] либо желтой люминесценцией, что указывает на достаточно хорошее кристаллическое качество GaN слоя.

Неоднократно показано, что PL является еще одним оптическим методом, дающим информацию об остаточных напряжениях в эпитаксиальной пленке.

Количественный уровень двухосных напряжений  $d_{xx} \sigma_{xx}$ , возникающих в пленке GaN, может быть определен, исходя из того факта, что ширина запрещенной зоны эпитаксиального слоя чувствительна к степени деформации [37]. Для этого используется следующее эмпирическое линейное соотношение:

$$\Delta E = E_{PL} - E_0 = K_{PL} \sigma_{xx}. \tag{4}$$

Здесь  $E_{PL}$  – экспериментально измеренная из спектра PL величина ширины запрещенной зоны PL,  $E_0$  – энергия пика бездеформационной PL при комнатной температуре, а  $K_{PL}$  – коэффициент преобразования двухосных напряжений в линейный сдвиг величины ширины запрещенной зоны материала в спектре фотолюминесценции. Значение энергии  $E_0 = 3.4180 \pm 0.0008$  эВ и величина  $K_{PL} = -0.017 \pm 0.0025$  эВ/ГПа взяты на основе результатов, полученных в работе [37].

Наш расчет показывает, что определенное из PL значение остаточных напряжений в GaN слое находятся на уровне ~ 150 МПа, что сопоставимо с данными Рамановской спектроскопии. Отметим, что PL при комнатной температуре дает возможность определить напряжения в достаточно тонком поверхностном слое GaN, т. к. глубина проникновения для выбранной длины лазера составляет до 100 нм.

#### 4. Заключение

В нашем исследовании мы проанализировали результат влияния неполярной m-плоскости сапфировой подложки на структурные, морфологические, оптические свойства и Рамановское рассеяние эпитаксиальной пленки GaN, выращенной методом ХГЭ.

Было обнаружено, что выбранные технологические условия хлорид гидридной эпитаксии позволяют получить образцы структурно качественного полуполярного вюрцитного нитрида галлия с (11̄22) ориентацией на m-сапфире. С использованием комплекса структурно-спектроскопических методов анализа изучены структурные, морфологические и оптические свойства пленок, определен уровень остаточных биаксиальных напряжений.

Оптимизация использованной технологической методики в будущем может стать многообещающим подходом роста качественных GaN структур на подложках m-сапфира.



**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**

- Hibberd M. T., Frey V., Spencer B. F., Mitchell P. W., Dawson P., Kappers M. J., Oliver R. A., Humphreys C. J., Graham D. M. Dielectric response of wurtzite gallium nitride in the terahertz frequency range. *Solid State Communications*. 2016;247: 68–71. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.08.017>
- Ambacher O., Majewski J., Miskys C., Link A., Hermann M., Eickhoff M., Stutzmann M., Bernardini F., Fiorentini V., Tilak V., Schaff B., Eastman L. F. Pyroelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero- and quantum well structures. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002;14(13): 3399–3434. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/13/302>
- Grahn H. T. Polarization properties of nonpolar GaN films and (In,Ga)N/GaN multiple quantum wells. *Physica Status Solidi (b)*. 2004;241(12): 2795–2801. <https://doi.org/10.1002/pssb.200405040>
- Katzir S. The discovery of the piezoelectric effect. *Archive for History of Exact Sciences*. 2003;57(1): 61–91. <https://doi.org/10.1007/s00407-002-0059-5>
- Xu B., Jiu L., Gong Y., Zhang Y., Wang L. C., Bai J., Wang T. Stimulated emission from semi-polar (11-22) GaN overgrown on sapphire. *AIP Advances*. 2017;7(4): 045009. <https://doi.org/10.1063/1.4981137>
- Landmann M., Rauls E., Schmidt W. G., Neumann M. D., Speiser E., Esser N. GaN m-plane: Atomic structure, surface bands, and optical response. *Physical Review B*. 2015;91(3): 035302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.035302>
- Fu H., Zhang X., Fu K., Liu H., Alugubelli S. R., Huang X., Chen H., Baranowski I., Yang T.-H., Xu K., Ponce F. A., Zhang B., Zhao Y. Nonpolar vertical GaN-on-GaN p-n diodes grown on free-standing (10-10) m-plane GaN substrates. *Applied Physics Express*. 2018;11(11): 111003. <https://doi.org/10.7567/APEX.11.111003>
- Wang M., Xu K., Xu S. Photoluminescence and Raman Scattering signatures of anisotropic optical properties in freestanding m-, a- and c-plane GaN substrates. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020;124(33): 18203–18208. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04959>
- Maliakkal C. B., Rahman A. A., Hatui N., Chalke B. A., Bapat R. D., Bhattacharya A. Comparison of GaN nanowires grown on c-, r- and m-plane sapphire substrates. *Journal of Crystal Growth*. 2016;439:47–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.12.044>
- de Mierry P., Kriouche N., Nemoz M., Nataf G. Improved semipolar (112̄2) GaN quality using asymmetric lateral epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2009;94(19): 191903. <https://doi.org/10.1063/1.3134489>
- Seredin P. V., Lenshin A. S., Mizerov A. M., Leiste H., Rinke M. Structural, optical and morphological properties of hybrid heterostructures on the basis of GaN grown on compliant substrate por-Si(111). *Applied Surface Science*. 2019;476: 1049–1060. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.239>
- Boichot R., Chen D., Mercier F., Baillet F., Giusti G., Coughlan T., Chubarov M., Pons M. Epitaxial growth of AlN on (0001) sapphire: assessment of HVPE process by a design of experiments approach. *Coatings*. 2017;7(9): 136. <https://doi.org/10.3390/coatings7090136>
- Hu J., Wei H., Yang S., Li C., Li H., Liu X., Wang L., Wang Z. Hydride vapor phase epitaxy for gallium nitride substrate. *Journal of Semiconductors*. 2019;40(10): 101801. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/40/10/101801>
- Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Arsentyev I. N., Sharofidinov S., Kasatkin I. A., Prutskij T. HVPE fabrication of GaN sub-micro pillars on preliminarily treated Si(001) substrate. *Optical Materials*. 2021;117: 111130. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111130>
- Бессолов В. Н., Жилиев Ю. В., Коненкова Е. В., Полетаев Н. К., Шарофидинов Ш., Щеглов М. П. Эпитаксия нитрида галлия в полуполярном направлении на кремнии. *Письма в журнал технической физики*. 2012;38(1): 21–26. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20327752>
- Николаев В. И., Печников А. И., Степанов С. И., Шарофидинов Ш. Ш., Головатенко А. А., Никитина И. П., Смирнов А. Н., Бугров В. Е., Романов А. Е., Брунков П. Н., Кириленко Д. А. Хлоридная эпитаксия слоев beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на сапфировых подложках базисной ориентации. *Физика и техника полупроводников*. 2016;50(7): 997–100. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27368950>
- Wu Z., Shen X., Liu C., Li K., Shen W., Kang J., Fang Z. In situ asymmetric island sidewall growth of high-quality semipolar (112̄2) GaN on m-plane sapphire. *CrystEngComm*. 2016;18(29): 5440–5447. <https://doi.org/10.1039/C6CE00878J>
- Ni X., Özgür Ü., Baski A. A., Morkoç H., Zhou L., Smith D. J., Tran C. A. Epitaxial lateral overgrowth of (112̄2) semipolar GaN on (11̄00) m-plane sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*. 2007;90(18): 182109. <https://doi.org/10.1063/1.2735558>

19. Jinno R., Chang C. S., Onuma T., Cho Y., ... Jena D. Crystal orientation dictated epitaxy of ultrawide-bandgap 5.4- to 8.6-eV  $\alpha$ -(AlGa)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on m-plane sapphire. *Science Advances*. 2021;7(2):eabd5891. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abd5891>
20. Середин П. В., Домашевская Э. П., Арсентьев И. Н., Винокуров Д. А., Станкевич А. Л., Prutskij T. Сверхструктурное упорядочение в твердых растворах Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As и Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P. *Физика и техника полупроводников*. 2013;47(1): 3–8. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20319331>
21. Domashevskaya E. P., Seredin P. V., Lukin A. N., Bityutskaya L. A., Grechkina M. V., Arsentyev I. N., Vinokurov D. A., Tarasov I. S. XRD, AFM and IR investigations of ordered AlGaAs<sub>2</sub> phase in epitaxial Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs (100) heterostructures. *Surface and Interface Analysis*. 2006;38(4): 828–832. <https://doi.org/10.1002/sia.2306>
22. Seredin P. V., Lenshin A. S., Zolotukhin D. S., Arsentyev I. N., Nikolaev D. N., Zhabotinskiy A. V. Experimental study of structural and optical properties of integrated MOCVD GaAs/Si(001) heterostructures. *Physica B: Condensed Matter*. 2018;530: 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.11.028>
23. Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P., Arsentyev I. N., Vinokurov D. A., Tarasov I. S. Structural features and surface morphology of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub>/z/GaAs(1 0 0) heterostructures. *Applied Surface Science*. 2013;267: 181–184. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.053>
24. Seredin P. V., Ternovaya V. E., Glotov A. V., Len'shin A. S., Arsent'ev I. N., Vinokurov D. A., Tarasov I. S., Leiste H., Prutskij T. X-ray diffraction studies of heterostructures based on solid solutions Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub>:Si. *Physics of the Solid State*. 2013;55(10): 2161–2164. <https://doi.org/10.1134/S1063783413100296>
25. Li Z., Jiu L., Gong Y., Wang L., Zhang Y., Bai J., Wang T. Semi-polar (11-22) AlGa<sub>N</sub> on overgrown GaN on micro-rod templates: Simultaneous management of crystal quality improvement and cracking issue. *Applied Physics Letters*. 2017;110(8): 082103. <https://doi.org/10.1063/1.4977094>
26. Morkoç H. *Handbook of nitride semiconductors and devices: materials properties, physics and growth. Volume 1*. Wiley; 2008. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527628438>
27. Collaboration: Authors and editors of the volumes III/17A-22A-41A1a. List of frequently used symbols and abbreviations, conversion factors In: *Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part a – Lattice Properties*. O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz (eds.). Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag; 2001;a: 1–7. [http://materials.springer.com/lb/docs/sm\\_lbs\\_978-3-540-31355-7\\_2](http://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-31355-7_2)
28. Harutyunyan V. S., Aivazyan A. P., Weber E. R., Kim Y., Park Y., Subramanya S. G. High-resolution x-ray diffraction strain-stress analysis of GaN/sapphire heterostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2001;34(10A): A35–A39. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/10A/308>
29. Zeng Y., Ning J., Zhang J., Jia Y., Yan C., Wang B., Wang D. Raman analysis of E<sub>2</sub> (High) and A<sub>1</sub> (LO) phonon to the stress-free GaN grown on sputtered AlN/graphene buffer layer. *Applied Sciences*. 2020;10(24): 8814. <https://doi.org/10.3390/app10248814>
30. Li P. G., Lei M., Tang W. H. Raman and photoluminescence properties of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microcones with hierarchical and repetitive superstructure. *Materials Letters*. 2010;64(2): 161–163. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.10.032>
31. Lughì V., Clarke D. R. Defect and stress characterization of AlN films by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*. 2006;89(24): 241911. <https://doi.org/10.1063/1.2404938>
32. Davydov V. Yu., Kitaev Yu. E., Goncharuk I. N., Smirnov A. N., Graul J., Semchinova O., Uffmann D., Smirnov M. B., Mirgorodsky A. P., Evarestov R. A. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN. *Physical Review B*. 1998;58(19): 12899–12907. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.12899>
33. Tripathy S., Chua S. J., Chen P., Miao Z. L. Micro-Raman investigation of strain in GaN and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN heterostructures grown on Si(111). *Journal of Applied Physics*. 2002;92(7): 3503–3510. <https://doi.org/10.1063/1.1502921>
34. Середин П. В., Глотов А. В., Терновская В. Е., Домашевская Э. П., Арсентьев И. Н., Вавилова Л. С., Тарасов И. С. Спинодальный распад четверных твердых растворов Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub>. *Физика и техника полупроводников*. 2011;45(11): 1489–1497. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20319013>
35. Середин П. В., Глотов А. В., Домашевская Э. П., Арсентьев И. Н., Винокуров Д. А., Тарасов И. С., Журбина И. А. Субструктура и люминесценция низкотемпературных гетероструктур AlGaAs/GaAs(100). *Физика и техника полупроводников*. 2010;44(2): 194–199. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20317917>
36. Seredin P. V., Lenshin A. S., Zolotukhin D. S., Arsentyev I. N., Zhabotinskiy A. V., Nikolaev D. N. Impact of the substrate misorientation and its preliminary etching on the structural and optical properties of integrated GaAs/Si MOCVD heterostructures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018;97: 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.11.018>
37. Choi S., Heller E., Dorsey D., Vetry R., Graham S. Analysis of the residual stress distribution in AlGa<sub>N</sub>/GaN high electron mobility transistors. *Journal of Applied Physics*. 2013;113(9): 093510. <https://doi.org/10.1063/1.4794009>

**Информация об авторах**

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

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

*Курило Николай Андреевич*, аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7652-6912>  
kurilo@vsu.ru

*Али Обаид Радам*, аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

*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

*Голощанов 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

*Ивков Сергей Александрович*, к. ф.-м. н., преподаватель, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1658-5579>  
ivkov@phys.vsu.ru

*Леньшин Александр Сергеевич*, д. ф.-м. н., н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1939-253X>  
lenshin@phys.vsu.ru

*Арсентьев Иван Никитич*, д. т. н., вед. н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).  
arsentyev@mail.ioffe.ru

*Нащекин Алексей Викторович*, к. ф.-м. н., с. н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, (Санкт-Петербург, Российская Федерация).  
<https://orcid.org/0000-0002-2542-7364>  
nashchekin@mail.ioffe.ru

*Шарофидинов Шукрилло Шамсидинович*, к. ф.-м. н., н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).  
shukrillo71@mail.ru

*Мизеров Андрей Михайлович*, к. ф.-м. н., в. н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9125-6452>  
andreymizerov@rambler.ru

*Соболев Максим Сергеевич*, к. ф.-м. н., и. о. зав. лабораторией наноэлектроники, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8629-2064>  
sobolevsms@gmail.com

*Пирогов Евгений Викторович*, м. н. с., Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7186-3768>  
e-mail: zzzavr@gmail.com

*Семейкин Игорь Валентинович*, к. т. н., технический директор, Научно-исследовательский институт электронной техники (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7186-3768>  
sig@niiet.ru

*Поступила в редакцию 31.10.2022; одобрена после рецензирования 20.12.2022; принята к публикации 15.01.2023; опубликована онлайн 23.03.2023.*





## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 620.179.152:696

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10979>

## Исследование влияния модифицирующих добавок на структурообразование и твердение цементных композитов для 3D-печати

Г. С. Славчева, О. В. Артамонова, Д. С. Бабенко, М. А. Шведова 

Воронежский государственный технический университет,  
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

### Аннотация

Разработка оптимальных составов и применение модифицирующих добавок для цементных композитов в 3D-печати является актуальным направлением, так как использование таких добавок позволяет целенаправленно регулировать и реологические свойства свежеприготовленной смеси, и структурообразование, а как следствие, и физико-механические характеристики готового композита.

В данной работе для модифицирования цементных композиционных материалов на основе кварцевого песка предложены добавки метаксаолина, тетрапирофосфата калия в сочетании с ксантановой камедью и комплексная нанодобавка на основе наночастиц  $\text{SiO}_2$ . Рассмотрены особенности влияния данных добавок на технологические характеристики смесей (пластичность и формоустойчивость), процессы схватывания, гидратации, структурообразования и набора прочности композиционных материалов.

Показано, что наиболее приемлемыми по показателям пластичности и формоустойчивости, ускорению процессов структурообразования и твердения являются системы на кварцевом песке, модифицированные комплексной наноразмерной добавкой и метаксаолином. Новообразования в структуре данных систем формируются преимущественно из низкоосновных гидросиликатов, при этом добавка метаксаолина способствует формированию в структуре этtringита. Данные системы имеют оптимальное время начала схватывания и максимальный набор прочности модифицированного цементного камня в возрасте 28 суток.

Оптимальное соотношение показателей пластичности, формоустойчивости цементных смесей и прочности композитов, полученных с применением исследованных добавок, позволяет рекомендовать их для использования в инновационной технологии строительной 3D-печати.

**Ключевые слова:** цементные системы твердения, модифицирование, модифицирующие добавки, структурообразование, реологические характеристики, прочность на сжатие

**Источник финансирования:** исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00280, <https://rscf.ru/project/22-19-00280/>. Экспериментальные исследования, изложенные в данной работе, проводились с использованием оборудования ЦКП имени проф. Ю. М. Борисова ВГТУ при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-15-2021-662.

**Для цитирования:** Славчева Г. С., Артамонова О. В., Бабенко Д. С., Шведова М. А. Исследование влияния модифицирующих добавок на структурообразование и твердение цементных композитов для 3D-печати. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 112–124. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10979>

**For citation:** Slavcheva G. S., Artamonova O. V., Babenko D. S., Shvedova M. A. Studying the effect of modifying additives on the hydration and hardening of cement composites for 3D printing. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 112–124. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10979>

 Шведова Мария Александровна, e-mail: [marishwedova@mail.ru](mailto:marishwedova@mail.ru)

© Славчева Г. С., Артамонова О. В., Бабенко Д. С., Шведова М. А., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

**Принятые в статье обозначения:**

- Ц – цемент;
- В – вода;
- П – кварцевый песок;
- СП – суперпластификатор;
- МКЛ – метакаолин;
- КМ – ксантановая камедь;
- ТКПФ – тетракалий пирофосфат;
- КНД – комплексная наноразмерная добавка;
- ВЛ – полипропиленовое волокно.

**1. Введение**

Появление и развитие новых строительных технологий, таких как 3D-печать в строительстве, требует усовершенствования существующих и создания новых композиционных материалов на основе цемента, которые должны обладать комплексом определенных свойств. Так, на начальном этапе свежеприготовленная смесь должна обладать заданными показателями технологичности. В частности, для инновационного процесса 3D-печати принципиальное значение имеют такие показатели технологичности как пластичность, формоустойчивость, ускоренные сроки схватывания, необходимые для реализации и создания строительного объекта при безопалубочной послойной печати, а готовый композиционный материал должен иметь высокие физико-механические показатели для обеспечения нормативного срока службы возводимого здания или сооружения. Для обеспечения требуемых характеристик строительных смесей для 3D-печати важным является подбор состава смеси с обоснованием применения каждого из её компонентов [1, 2].

Цементные смеси для строительной 3D-печати являются высококонцентрированными гетерогенными дисперсными системами, состоящими из жидкой дисперсионной среды и твердой дисперсной фазы. Реологическое поведение таких смесей будет определяться их структурой, которая в соответствии со стадиями процесса печати будет изменяться от коагуляционной (приготовление смеси и перекачка ее в экструдер) до коагуляционно-кристаллизационной (схватывание и твердение смеси в напечатанных слоях). Стоит отметить, что подбор оптимальных компонентов смеси по виду, дозировке, химико-минералогическому составу, дисперсности и т. п. позволит направленно управлять характеристиками как дисперсной фазы, так и дисперсионной среды, что определяет возможность регулирования структурообразования и, соответст-

венно, вязко-пластических свойств гетерогенной дисперсной системы «цемент – вода» [3].

Наиболее простым и доступным фактором управления процессом структурообразования и свойствами цементных композиционных систем для строительной 3D-печати представляется использование химических добавок различной природы (неорганической и органической), морфологии и дисперсности [4, 5]. Анализ отечественной и зарубежной научно-технической литературы [4–12] позволил установить, что добавки в зависимости от технологических свойств, которые они придают цементным смесям, можно разделить на следующие типы:

- увеличивающие скорость схватывания и твердения, повышающие прочностные свойства печатного объекта. Как правило, в качестве таких добавок используются неорганические соли щелочных металлов и кальция ( $K_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2SiO_3$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaAlO$ ) [11], активные минеральные добавки (тонкодисперсный кварц, метакаолин) [5, 6], отходы промышленных производств (микрокремнезем, зола-уноса, отходы процессов обогащения полезных ископаемых) [7–10];

- повышающие пластичность. Это различные виды суперпластификаторов (СП), которые в зависимости от химического состава и способности к водоредуцированию делят на четыре типа: лигносульфонаты, меламинсульфонаты, полиакрилаты и поликарбоксилатные эфиры. Стоит отметить, что среди всех перечисленных суперпластификаторов в настоящее время широко применяются СП на основе поликарбоксилатных эфиров [4, 5];

- повышающие адгезию. Среди таких добавок следует отметить редиспергируемые полимерные порошки полиэтилена, полиакрилата, винилхлорида [4];

- дисперсноармирующие компоненты, которые улучшают физико-механические свойства печатных композитов. Это различные виды волокон – полипропиленовые, стеклянные, базальтовые, стальные волокна [13–15].

Каждая из рассмотренных индивидуальных добавок обладает определенным механизмом действия и при введении в цементную смесь будет оказывать избирательное воздействие на свойства свежеприготовленной композиционной смеси и готового цементного композита.

В связи с этим актуальными является исследование использования комплексных, а также многокомпонентных модификаторов, включающих в свой состав различные типы добавок.

В частности, добавку, регулирующую скорость схватывания и набора прочности цементной системы, суперпластификатор, повышающий пластические свойства смеси, а также микроармирующий компонент, способствующий дополнительному упрочнению цементного композита за счет препятствия распространению трещин в процессе структурообразования. При подборе компонентного состава полифункциональной добавки следует учитывать, что частицы модифицирующей добавки должны обладать родственным кристаллохимическим строением к частицам цементного клинкера, что позволит им сформировать оптимальную кристаллическую структуру материала (более плотную, с меньшим количеством пор и пустот) [16].

Цель данной работы состояла в исследовании влияния различных модифицирующих добавок на реологические характеристики, процессы схватывания, гидратации, структурообразования и набора прочности цементных композиционных материалов на основе кварцевого песка.

## 2. Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальных исследований были получены модифицированные цементные системы, исходными компонентами которых являлись портландцемент (Ц) марки ЦЕМ I 42.5 (ГОСТ 31108-2016), техническая вода (В) (ГОСТ 23732-2011), суперпластификатор (СП) на основе поликарбоксилатных эфиров марки Sika® ViscoCrete® T100. В качестве заполнителя использовался кварцевый песок (П) с модулем

крупности  $M_k \leq 1.25$  (ГОСТ 8736-2014).

В качестве модифицирующих добавок использовали: метакаолин (МКЛ) марки ВМК-45 ( $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ;  $SiO_2$  - 53 %,  $Al_2O_3$  - 47 %), а также комплексные добавки - ксантановую камедь марки FUFENG® 80 ( $(C_{35}H_{49}O_{29})_n \sim 91$  %) в сочетании с тетракалий пиррофосфатом техническим ( $K_4P_2O_7$  - 98 %) (КМ + ТКПФ), комплексную наноразмерную добавку на основе диоксида кремния (КНД) состава «наноразмерные частицы  $SiO_2$  – суперпластификатор», полученную золь-гель синтезом в соответствии с методикой, описанной в работе [16]. В результате синтеза в системе формируются наночастицы  $SiO_2$  со средним размером 5–10 нм, агрегативно устойчивые в течение 7 суток от момента синтеза [16].

Для микроармирования цементных композитов использовали полипропиленовую фибру (ВЛ) марки Sika Fiber PPM-12, которая представляет собой полимеризованные олефины ( $l = 12$  мм,  $d = 0.022 - 0.034$  мм;  $\rho = 910$  кг/м<sup>3</sup>, предел прочности на разрыв 300–400 МПа). Массовая доля ВЛ от массы цемента для всех систем составляла 0.5 %.

Состав, концентрации исходных компонентов и обозначение исследуемых систем представлена в табл. 1.

Концентрация модифицирующих добавок (МКЛ, КМ + ТКПФ, КНД) и заполнителя (П) была оптимизирована на этапе предварительных исследований и принималась постоянной. Концентрация суперпластификатора для каждой системы определялась эмпирически для дости-

**Таблица 1.** Состав и основные характеристики исследуемых систем

№	Состав системы	В/Ц	$\omega_{СП}$ , % от массы цемента	$\omega_{доб}$ , % от массы цемента	Обозначение системы
1	Цемент, вода, суперпластификатор	0.33	0.8	0	Ц–В–СП
2	Цемент, вода, суперпластификатор, кварцевый песок, волокно	0.28	0.8	0	Ц–В–СП–П–ВЛ
3	Цемент, вода, суперпластификатор, метакаолин, кварцевый песок, волокно	0.29	1	2	Ц–В–СП–П–МКЛ–ВЛ
4	Цемент, вода, суперпластификатор, ксантановая камедь, тетракалий пиррофосфат, кварцевый песок, волокно	0.28	1.2	0.2	Ц–В–СП–П–КМ–ТКПФ–ВЛ
				0.2	
5	Цемент, вода, суперпластификатор, комплексная нанодобавка на основе $SiO_2$ , кварцевый песок, волокно	0.26	0.7	0.01	Ц–В–СП–П–КНД–ВЛ



жения необходимой консистенции и связности цементного раствора.

Цементные системы представленных составов были получены путем перемешивания в смесителе сухих компонентов в течение 3 мин. При получении вязкопластичных смесей массовые соотношения Ц : П составляли 1 : 1.25. Указанные соотношения являются оптимальными и были определены экспериментально из предварительно проведенных исследований [13]. В качестве эталонных были приняты системы Ц – В – СП и Ц – В – СП – П – ВЛ.

При проведении экспериментов использовались системы одинаковой консистенции, величина которой соответствовала значению нормированной нормальной густоте цементного теста согласно ГОСТ 310.3-76 «Цементы. Методы определения, сроков схватывания и равномерности изменения объема». Исходя из фиксированной величины консистенции, опытным путем определялось водосодержание (В/Ц-отношение) для каждой исследуемой системы.

Реологическое поведение цементных вязкопластичных смесей оценивали методами сдвигающей реометрии [17–19]. Для этого проводили сдвигающие тесты свежеприготовленных образцов-цилиндров на универсальной напольной гидравлической испытательной системе «INSTRON 5982». Стоит отметить, что радиус образцов был равен их высоте ( $R = h_0 = 25$  мм).

Пластичность получаемых композиционных смесей оценивали по результатам сдвигающего теста, проводимого с постоянной скоростью деформирования 5 мм/с [17]. В ходе испытаний были получены кривые «нагрузка  $N$  – перемещение  $\Delta$ », которые преобразовывали в кривые зависимости приведенной нагрузки  $F^*$  от относительного изменения высоты образца  $h_i/R$ :

$$F_i^* = \frac{Ph_i}{\pi R^2},$$

где  $h_i = (h_0 - \Delta)$ ,  $h_0$  – начальная высота образца,  $\Delta$  – перемещение в  $i$ -тый момент времени,  $P$  – нагрузка, прилагаемая к образцу, величина  $R$  принималась постоянной и равной радиусу образца в начале испытания.

В первой точке перегиба полученных экспериментальных кривых рассчитывались величина предела пластичности  $K_i(I)$ :

$$K_i\left(\frac{h}{R}\right) = \frac{\sqrt{3}}{2} F^*.$$

Для оценки формоустойчивости проводился сдвигающий тест с постоянной скоростью нагружения  $v = 0.5$  Н/с [18, 19]. Полученные в ходе экспериментальных исследований результаты интерпретировались в виде кривых «относительное перемещение  $\Delta$  – время  $t$ », «нагрузка  $N$  – относительное перемещение  $\Delta$ », по которым рассчитывали значения структурной прочности цементных систем в моменты, соответствующие началу деформирования и началу трещинообразования образцов по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{\pi R^2}.$$

Таким образом, были определены критерийные характеристики пластичности и формоустойчивости цементных композиционных смесей в условиях, моделирующих процесс строительной 3D-печати. К данным характеристикам относятся [19]:

- предел пластичности  $K_i(I)$ ;
- структурная прочность  $\sigma_0$  в момент начала деформирования, которая отвечает за способность системы сопротивляться деформированию при нагружении;
- пластическая прочность  $\sigma_{пл}$  и величина относительных пластических деформаций  $\Delta_{пл}$  в момент начала трещинообразования, характеризующие способность системы деформироваться без разрушения.

Исследование процесса схватывания полученных цементных композиционных систем проводили пенетрометрическим методом. Значение пластической прочности ( $P_{пл}$ ) рассчитывали согласно следующему соотношению:

$$P_{пл} = \frac{4N}{\pi d^2},$$

где  $N$  – сопротивление пенетрации смеси при погружении плунжера стандартного диаметра на глубину 5 мм, кН;  $d$  – диаметр плунжера, м<sup>2</sup>. Погрешность данного метода составляет 10 % [20].

Фазовый состав цементного камня определяли методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр ARL X'TRA,  $CuK_\alpha$  – излучение,  $\lambda = 1.541788$  Å). Полученные данные обрабатывали при помощи комплекса компьютерных программ PDWin 4.0 [21]. Значение степени гидратации модифицированных цементных систем твердения рассчитывали по содержанию фазы алита ( $3CaO \cdot SiO_2$  ( $C_3S$ )) путем сравнения их рентгенограмм с рентгенограммой исходного цементного клинкера [22]:

$$C_r(C_3S) = \left( 1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0} \right) \times 100 \%,$$

где  $I_{\text{мод}}$  – интенсивность дифракционного максимума при  $d = 2.75 \text{ \AA}$  фазы  $C_3S$  образцов разного состава по видам добавки и срокам гидратации цемента;  $I_0$  – интенсивность дифракционного максимума при  $d = 2.75 \text{ \AA}$  фазы  $C_3S$  исходного цемента.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (сканирующий электронный микроскоп Phenom XL) проводили оценку микроструктуры цементного камня.

Кинетику набора прочности исследуемых цементных композитов определяли путем разрушения образцов-кубов размером  $5 \times 5 \times 5 \text{ см}$  на испытательной машине INSTRON Sates 1500HDS. Для обеспечения статистической достоверности результатов физико-механических испытаний число образцов в сериях составляло 6. Погрешность измерения составляла 0.5 %.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Пластичность и формоустойчивость модифицированных систем

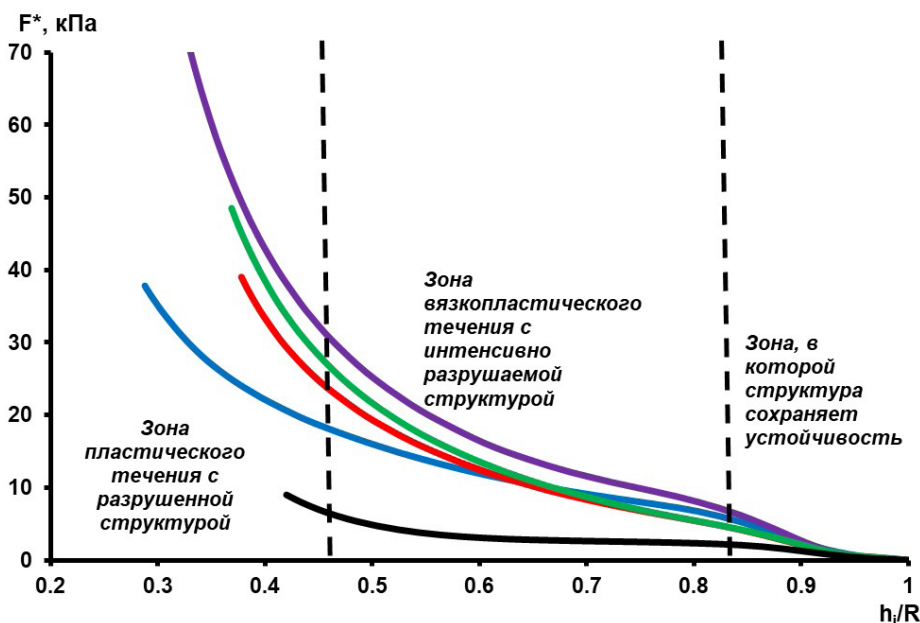
На рис. 1 представлены кривые зависимости приведенной нагрузки  $F^*$  от относительного изменения высоты образца  $h_i/R$ . Для исследуемых цементных систем характерны два типа кривых. К первому типу кривых, имеющему выраженный горизонтальный участок пластического дефор-

мирования между двумя точками перегиба, можно отнести систему Ц – В – СП – П – МКЛ – ВЛ, что говорит о жесткости данной системы. При этом значение предела пластичности  $K_f(I) = 2.47 \text{ кПа}$ .

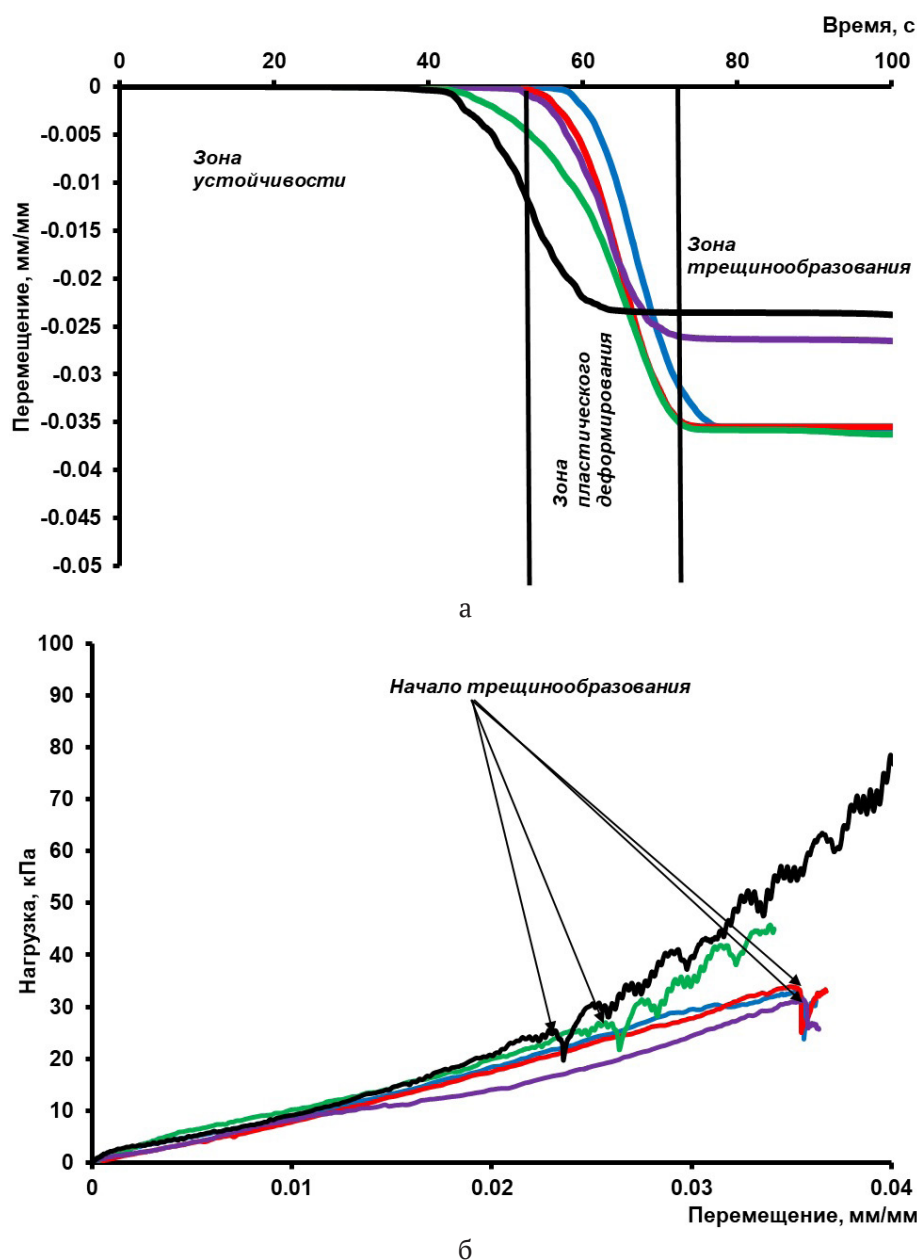
Ко второму типу кривых, для которых не фиксируются ярко выраженные переходы между участками кривой, относятся эталонные системы, а также Ц – В – СП – П – КМ – ТКПФ – ВЛ; Ц – В – СП – П – КНД – ВЛ. Для данных систем значения предела пластичности  $K_f(I)$  находятся в диапазоне  $1.06 \div 5.03 \text{ кПа}$ . Данные системы обладают хорошей способностью к экструзии вследствие их достаточной пластичности и способности к вязкопластическому течению без разрушения структуры.

В ходе экспериментальных исследований формоустойчивости исследуемых систем были получены кривые – «относительное перемещение  $\Delta$  – время  $t$ » (рис. 2а) и «относительное перемещение – нагрузка  $\sigma$ » (рис. 2б).

Первый тип кривых имеет три участка – «зону устойчивости», в которой при действии нагрузок деформации отсутствуют; «зону пластического деформирования», в которой система деформируется без разрушения; «зону трещинообразования», в которой происходит формирование микротрещин перед полным разрушением структуры. На кривых относительное перемещение – нагрузка  $\sigma$  в момент появления в системе микротрещин происходит резкое снижение нагрузки



**Рис. 1.** Кривые зависимости приведенной нагрузки  $F^*$  от относительного изменения высоты образца  $h_i/R$ . Обозначено: — Ц–В–СП; — Ц–В–СП–П–ВЛ; — Ц–В–СП–П–МКЛ–ВЛ; — Ц–В–СП–П–КНД–ВЛ; — Ц–В–СП–П–КМ–ТКПФ–ВЛ



**Рис. 2.** Кривые зависимости а) перемещения ( $\Delta$ ) от времени ( $t$ ); б) нагрузки ( $\sigma$ ) от перемещения ( $\Delta$ ). Обозначено: — Ц–В–СП; — Ц–В–СП–П–ВЛ; — Ц–В–СП–П–МКЛ–ВЛ; — Ц–В–СП–П–КНД–ВЛ; — Ц–В–СП–П–КМ–ТКПФ–ВЛ

Анализ полученных результатов (рис. 2, табл. 2) позволил установить, что все системы на кварцевом песке с модифицирующими добавками и включениями волокон характеризуются рациональными значениями критериев пластичности и формоустойчивости, позволяющими осуществить процесс строительной 3D-печати без дефектов и деформирования слоев. Наилучшими показателями формоустойчивости обладает система Ц – В – СП – П – КНД – ВЛ, для неё обеспечиваются самые высокие значения  $\sigma_0 = 5.44$  кПа, минимальные  $\Delta_{пл} = 0.03$  мм/мм.

Таким образом, процессы структурообразования, схватывания и твердения были исследованы для смесей, составы которых оптимизированы по критериям пластичности и формоустойчивости (табл. 2) и приняты в качестве базовых для применения в строительной 3D-печати.

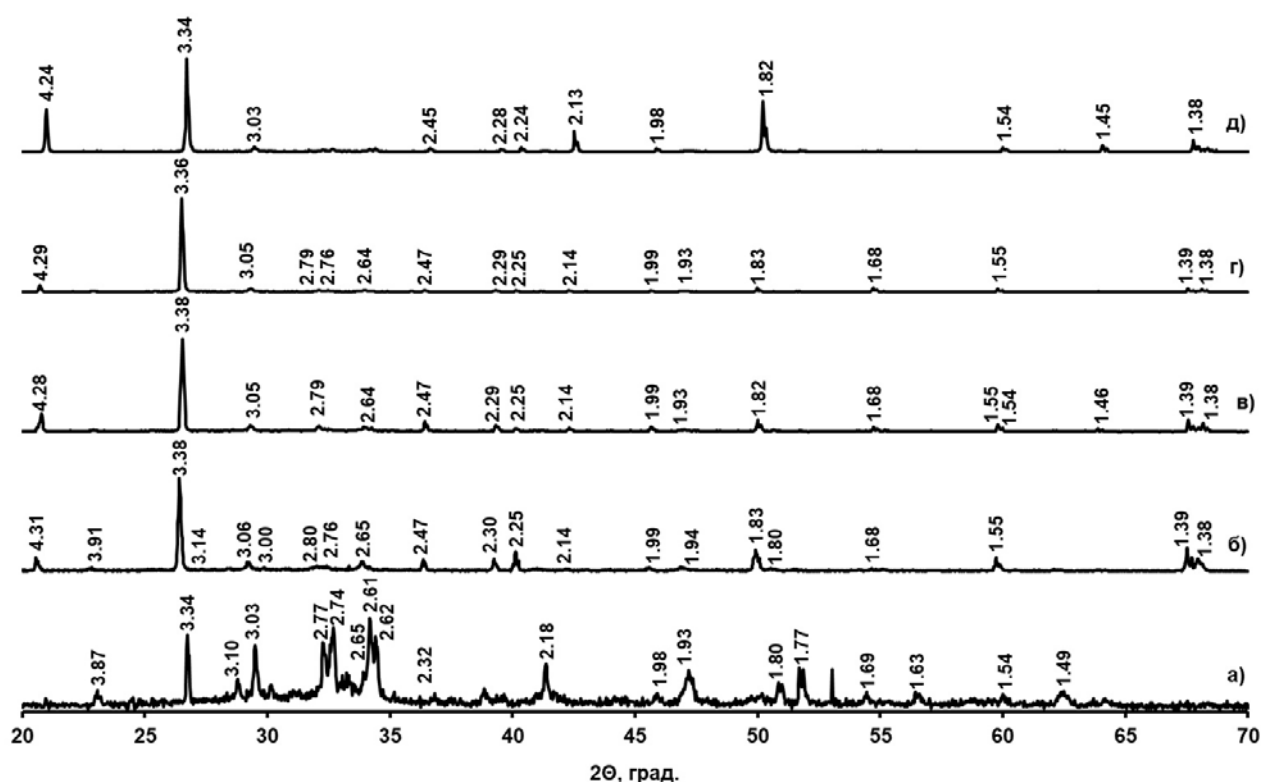
### 3.2. Фазовый состав и микроструктура исследованных систем

Рентгенофазовый анализ (рис. 3, табл. 3) эталонной системы (Ц – В – СП) при продолжительности твердения 28 суток показывает, что



**Таблица 2.** Реологические характеристики модифицированных цементных систем

Система	Время начала схватывания, $\tau$ , мин	Предел пластичности $K_1(I)$ , кПа	Структурная прочность $\sigma_0$ , кПа	Пластическая прочность $\sigma_{пл}$ , кПа	Относительные пластические деформации $\Delta_{пл}$ , мм/мм
Ц–В–СП	270	1.06	1.10	45.01	0.02
Ц–В–СП–П–ВЛ	135	5.03	5.03	31.64	0.044
Ц–В–СП–П–МКЛ–ВЛ	90	2.47	2.47	36.74	0.035
Ц–В–СП–П–КМ–ТКПФ–ВЛ	135	3.50	3.50	33.15	0.035
Ц–В–СП–П–КНД–ВЛ	120	3.66	5.44	26.75	0.030


**Рис. 3.** Рентгенограммы исследуемых цементных композитов. Обозначено: а) Ц – В – СП; б) Ц – В – СП – П – ВЛ; в) Ц – В – СП – П – МКЛ – ВЛ; г) Ц – В – СП – П – КМ – ТКПФ – ВЛ; д) Ц – В – СП – П – КНД – ВЛ

гидратные соединения данной системы представлены преимущественно высокоосновными гидросиликатами кальция ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), тоберморитом ( $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ ), также присутствуют в меньшей степени фазы сульфоалюмината кальция ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) и исходные негидратировавшие фазы алита  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , белита  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

Анализ данных рентгенодифрактометрических исследований фазового состава композитов для 3D-печати, твердевших 28 суток (рис. 3, табл. 3), показал, что преобладающей является фаза кварца, т. к. кварцевый песок используется

в данной системе в качестве заполнителя. Однако сам кварцевый песок, как и волокно, практически не влияет на образующийся химический состав новообразований цементного композита. Это хорошо иллюстрирует система Ц – В – СП – П – ВЛ, в которой аналогично эталонной системе 1 без заполнителя доминирующими фазами в составе новообразований являются высокоосновные гидросиликаты кальция ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) и тоберморит  $(\text{CaO})_x\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ .

Каждая из добавок, напротив, привносит образование дополнительных фаз в систему. Например, в системе с добавкой метакаолина

**Таблица 3.** Фазовый состав и степень гидратации исследуемых цементных систем (продолжительность твердения 28 суток)

Система	В/Ц	C <sub>2</sub> , %	Фазовый состав
Ц – В – СП	0.33	73	2CaO·SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (CaO) <sub>x</sub> ·SiO <sub>2</sub> ·zH <sub>2</sub> O Ca(OH) <sub>2</sub> 3CaO·SiO <sub>2</sub>
Ц – В – СП – П – ВЛ	0.28	95	SiO <sub>2</sub> 2CaO·SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (CaO) <sub>x</sub> ·SiO <sub>2</sub> ·zH <sub>2</sub> O Ca(OH) <sub>2</sub> 3CaO·SiO <sub>2</sub>
Ц – В – СП – П – МКЛ – ВЛ	0.29	93	SiO <sub>2</sub> (CaO) <sub>x</sub> ·SiO <sub>2</sub> ·zH <sub>2</sub> O 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaSO <sub>4</sub> ·32H <sub>2</sub> O CaO·SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 3CaO·SiO <sub>2</sub>
Ц – В – СП – П – КМ – ТКПФ – ВЛ	0.28	98	SiO <sub>2</sub> xCaO·SiO <sub>2</sub> ·zH <sub>2</sub> O 2CaO·SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Ц – В – СП – П – КНД – ВЛ	0.26	98	SiO <sub>2</sub> (CaO) <sub>x</sub> ·SiO <sub>2</sub> ·zH <sub>2</sub> O CaO·SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaSO <sub>4</sub> ·32 H <sub>2</sub> O 3CaO·SiO <sub>2</sub>

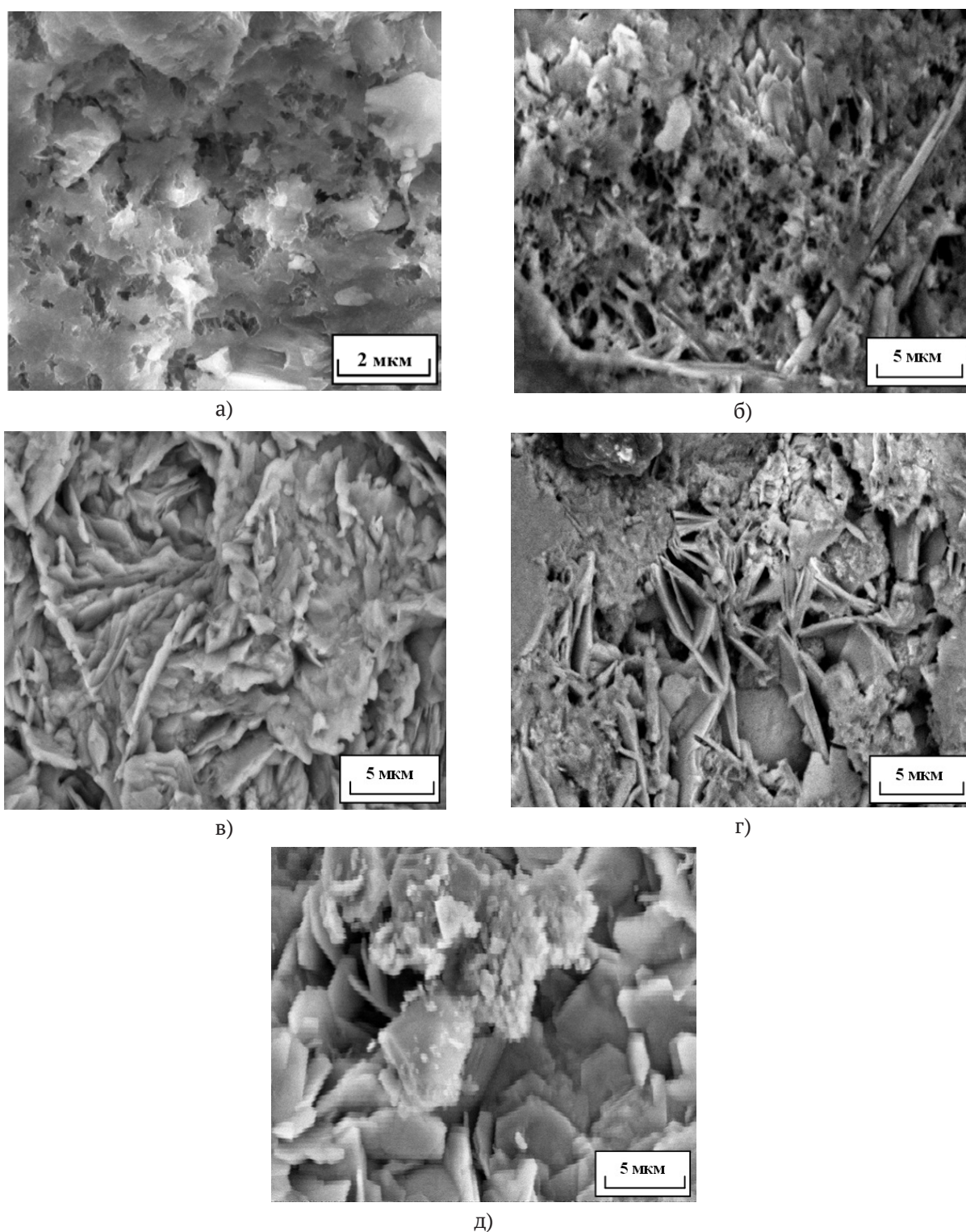
Ц – В – СП – П – МКЛ – ВЛ фиксируются алюминатные фазы (рис. 3в), для которых характерна призматическая и игольчато-волокнистая морфология (рис. 4в). Наличие этих фаз может способствовать повышению формоустойчивости и прочности данной системы твердения.

Для системы Ц – В – СП – П – КМ – ТКПФ – ВЛ с добавками камеди и пирофосфата калия фиксируется, как и в эталонной системе, наличие слабозакристаллизованных высокоосновных гидросиликатов кальция и тоберморита, образующего выраженные сростки кристаллитов (рис. 3г, 4г). А также небольшое количество гидрофосфата кальция (CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), что связано с частичными взаимодействиями добавки с продуктами гидратации.

В системе Ц – В – СП – П – КНД – ВЛ с комплексными нанодобавками на основе SiO<sub>2</sub> преобладают хорошо закристаллизованные тоберморитовая фаза и низкоосновные гидросиликаты кальция (CaO·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) (рис. 3д, 4д), а также небольшое количество этtringита (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O), что способствует повышению формоустойчивости и прочности данной системы твердения.

Для всех систем характерна высокая степень гидратации 95 – 98 % (табл. 3), причем максимальная степень гидратации 98 % характерна для систем с комплексной модифицирующей добавкой КМ + ТКПФ и добавкой КНД.

Таким образом, можно отметить, что кварцевый песок не оказывает влияния на фазовый состав новообразований твердеющей системы, а модифицирующие добавки непосредственным образом влияют на структурообразование исследованных цементных систем твердения, принимая участие в гетерогенных процессах фазообразования. При этом существенно повышается степень гидратации цемента. Наибольшее влияние на кинетику гидратации и состав новообразований оказывают добавки метаксаолина и комплексная наноразмерная добавка на основе SiO<sub>2</sub>, они повышают образование низкоосновных гидросиликатов кальция, что связано с их родственным кристаллохимическим строением новообразованиям цементного камня. Полипропиленовое волокно практически инертно к процессу гидратации и твердения.



**Рис. 4.** Микрофотографии исследуемых цементных систем твердения. Обозначено: а) Ц-В-СП; б) Ц-В-СП-П-ВЛ; в) Ц-В-СП-П-МКЛ-ВЛ; г) Ц-В-СП-П-КМ-ТКПФ-ВЛ; д) Ц-В-СП-П-КНД-ВЛ



**3.3. Исследование кинетики схватывания и твердения цементных композитов**

Для всех исследованных систем в табл. 4 представлены комплексные экспериментальные данные о времени начала схватывания  $\tau$ , значениях пластической прочности  $P_{пл}$  в момент начала схватывания, зафиксированного стандартным способом, значения предела прочности при сжатии в нормативные сроки твердения. По данным стандартного метода определения сроков схватывания начало процесса и величина достигаемого к моменту схватывания значения  $P_{пл}$  для смесей существенно отличается. Время начала схватывания находится в диапазоне 45–165 минут, значения пластической прочности  $P_{пл} = 28 - 357$  кПа.

При этом наименьшее значение пластической прочности (28.35 кПа) и наибольшее время схватывания (165 минут) характерно для системы без добавок (Ц – В – СП – П – ВЛ). Кварцевый песок является химически инертным материалом к минералам цементного клинкера и при нормальных условиях твердения не оказывает заметного влияния на вязко-пластические свойства систем. Таким образом, в исследуемых системах с песком значительное влияние на пластическую прочность оказывают используемые модифицирующие добавки.

Введение метакаолина обеспечивает значительный прирост пластической прочности и небольшое сокращение сроков схватывания. Так, время начала схватывания в данной системе составляет 107 минут при соответствующем значении  $P_{пл} = 357$  кПа (см. табл. 4).

Такой эффект вероятно обусловлен тем, что частицы метакаолина, обладая кристаллохимическим строением, родственными к минералам цементного клинкера, способны располагаться между цементными зёрнами определенным образом. При этом происходит уплотнение пространственной упаковки частиц твердой фазы, способствующее дополнительному уплотнению

структуры всей системы за счет снижения объема пор и пустот.

В цементных смесях, модифицированных добавкой камеди и пирофосфата калия, начало процесса схватывания составляет 136 минут при соответствующем значении  $P_{пл} = 179.19$  кПа (табл. 4). Это может быть связано с тем, что камедь проявляет модифицирующие свойства по отношению к дисперсионной среде. Во-первых, она изменяет плотность дисперсионной среды, а, во-вторых, способна к структурированию жидкой фазы, что снижает химическую активность молекул воды, необходимых для гидратации минералов цементного клинкера. Результатом данных процессов является увеличение структурной прочности системы и замедление сроков схватывания цементного теста.

Несмотря на то, что пирофосфат калия является ускорителем процессов гидратации цемента, данная добавка-электролит способствует повышению текучести системы и, соответственно, снижает ее пластическую прочность. В результате начало схватывания систем с модификатором КМ+ТКПФ практически не отличается от начала схватывания эталонных систем без модификаторов. При этом значения пластической прочности превышают в 3–6 раз эти же значения, соответствующие эталонным системам.

Для смесей для 3D-печати с КНД время начала процесса схватывания минимальное и составляет 45 минут, значение  $P_{пл} = 293.96$  кПа. Эффект существенного сокращения сроков схватывания, вероятно, обусловлен тем, что наноразмерные частицы  $SiO_2$ , входящие в состав КНД, благодаря высоким значениям поверхностной энергии и кристаллохимическому строению, родственному к минералам цементного клинкера, способны ускорять гетерогенные процессы формирования гидратных новообразований, в результате чего происходит ускорение процессов гидратации, схватывания и набора прочности цементной смеси. В тоже время суперпластификатор,

**Таблица 4.** Экспериментальные данные о характеристиках процессов схватывания и твердения цементных смесей для 3D-печати

№	Состав системы	В/Ц	Схватывание		Предел прочности при сжатии, МПа				
			$P_{пл}$ , кПа	$\tau$ , мин	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут
1	Ц–В–СП	0.33	25.92	105	19.41	29.28	35.19	48.17	57.39
2	Ц–В–СП–П–ВЛ	0.28	28.33	165	20.74	40.90	51.70	58.41	61.01
3	Ц–В–СП–П–МКЛ–ВЛ	0.29	356.60	107	25.03	43.12	55.30	60.65	62.70
4	Ц–В–СП–П–КМ–ТКПФ–ВЛ	0.28	179.19	136	7.33	39.95	49.92	49.73	58.30
5	Ц–В–СП–П–КНД–ВЛ	0.26	293.96	45	26.52	45.07	57.36	61.07	65.80

входящий в состав КНД, в ходе адсорбционных процессов, происходящих на поверхности образующихся гидратных фаз цементной системы, снижает их межфазную энергию, что приводит к диспергированию частиц. При этом происходит высвобождение некоторого количества иммобилизованной воды, что обеспечивает повышение пластичности смеси и, соответственно, некоторое снижение пластической прочности.

Таким образом, модифицирующие добавки имеют приоритетное влияние на возможность изменения сроков схватывания и пластической прочности смесей для 3D-печати. При изменении вида добавки величина пластической прочности может отличаться в 7–12 раз, начало схватывания в 1.5–3 раза.

Анализ результатов исследования прочностных характеристик цементных композитов позволил установить, что в модифицированных цементных системах набор прочности происходит более интенсивно, а достигаемые при этом значения  $R_{ск}$  выше, чем в эталонной системе (табл. 4).

При этом можно отметить следующие особенности процесса твердения.

Наиболее высокими значениями предела прочности при сжатии, как на начальном этапе твердения, так и в проектном возрасте, обладают цементные композиты с добавками КНД ( $R_{ск} = 27$  МПа в 1 сутки,  $R_{ск} = 66$  МПа в 28 суток) и метакаолина ( $R_{ск} = 25$  МПа в 1 сутки,  $R_{ск} = 63$  МПа в 28 суток). Существенное повышение прочности данных систем закономерно связано с близким кристаллохимическим сродством используемых добавок к минералам новообразований цементного клинкера и физико-химической активностью.

Цементные композиты, модифицированные добавками пирофосфата калия и камеди, характеризуются невысокими прочностными показателями, как на ранних сроках твердения, так и в проектном возрасте. Так, в системе Ц – В – СП – П – КМ – ТКПФ – ВЛ в первые сутки от начала твердения значение  $R_{ск}$  составляет 7 МПа, что в три раза ниже, чем в эталонной системе, через 28 суток твердения  $R_{ск} = 58$  МПа.

Анализируя влияние модифицирующих добавок на процесс структурообразования и свойства смесей и композитов для 3D-печати, можно сформулировать вероятные механизмы их действия:

1) частицы метакаолина в силу родственной кристаллохимической структуры к минера-

лам цементного клинкера могут проявлять себя как зародыши в процессе структурообразования цементного камня. Вместе с этим размещаясь между цементными зернами, они создают более плотную пространственную упаковку частиц твердой фазы, что приводит к изменению пористости цементной системы и дополнительному уплотнению ее структуры. С одной стороны, это повышает пластическую прочность цементной системы в вязко-пластичном состоянии, а с другой – повышает прочностные характеристики цементного камня в процессе твердения;

2) пирофосфат калия в силу своей химической природы способен изменять ионный состав и вязкость дисперсионной среды, тем самым вызывая ускорение процессов гидратации цементного клинкера, а также повышение плотности и устойчивости цементной системы;

3) частицы камеди являются химически инертными по отношению к минералам цементного клинкера, поэтому их модифицирующее действие главным образом связано с влиянием на свойства дисперсионной среды. При введении камеди в цементную систему происходит повышение вязкости и плотности жидкой фазы, а также ее структурирование, что вызывает увеличение структурной прочности цементной системы, а также замедление процессов ее схватывания и набора прочности;

4) комплексная наноразмерная добавка на основе наночастиц  $\text{SiO}_2$  ускоряет гетерогенные процессы фазообразования гидратных соединений, такая возможность определяется их родственной кристаллохимической природой и повышенными значениями поверхностной энергии. При этом происходит значительное ускорение процессов гидратации, схватывания и набора прочности цементной смеси.

#### 4. Заключение

Установлено, что введение модифицирующих добавок различной природы в цементные композиционные смеси для строительной 3D-печати оказывает существенное влияние на их реологическое поведение, а также процессы гидратации, структурообразования и набора прочности готового композита. Показано, что цементные композиционные системы, модифицированные КНД и метакаолином, являются оптимальными по критериям пластичности, формоустойчивости, ускорения процессов гидратации, схватывания и набора прочности. Причем максимальные значения предела проч-

ности при сжатии для указанных систем фиксируются через 28 суток твердения. Структура цементных композитов с добавками КНД и метакаолина представлена преимущественно низкоосновными гидросиликатами кальция. Кроме того, добавка метакаолина способствует формированию некоторого количества этtringита.

Таким образом, в ходе проведенной работы разработаны оптимальные составы цементных композиционных материалов. Рационально подобранный компонентный состав позволяет создавать композиты с заданным комплексом свойств (ускоренное время схватывания, необходимые показатели пластичности и формоустойчивости, физико-механические и физико-климатические показатели). Наличие полученных патентов [23–25] подтверждает, что предложенные составы цементных композитов обладают высокой практической значимостью в технологии строительной 3D-печати.

### Заявленный вклад авторов

Славчева Г. С. Артамонова О. В., – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание и редактирование текста, итоговые выводы. Бабенко Д. С., Шведова М. А. – проведение экспериментальных исследований, систематизация и описание результатов.

### 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. Ватин Н. И., Чумадова Л. И., Гончаров И. С., ... Финашенков Е. А. 3D-печать в строительстве. *Строительство уникальных зданий и сооружений*. 2017;1(52): 27–46. <https://doi.org/10.18720/CUBS.52.3>
2. Пустовгар А. П., Адамцевич А. О., Волков А. А. Технология и организация аддитивного строительства. *Промышленное и гражданское строительство*. 2018;9: 12–20. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36296905>
3. Пухаренко Ю. В., Хренов Г. М. Расчет состава при проектировании бетонных смесей для непрерывного безопалубочного формования. *Жилищное строительство*. 2022;4: 40–45. <https://doi.org/10.31659/0044-4472-2022-4-40-45>
4. Безногова О. Ю., Потапова Е. Н. Материалы для аддитивного строительного производства. *Успехи в химии и химической технологии*. 2022;3(252):

16–18. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48730949>

5. Tramontin Souza M., Maia Ferreira I., Guzi de Moraes E., ... Novaes de Oliveira A. P. Role of chemical admixtures on 3D printed Portland cement: Assessing rheology and buildability. *Construction and Building Materials*. 2022;314: 125666. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125666>

6. Kalpana M., Vaidevi C., Vijayan D. S., Benin S. R. Benefits of metakaolin over microsilica in developing high performance concrete. *Materials Today: Proceedings*. 2020;33(1): 977–983. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.566>

7. Бондарев Б. А., Корнеева А. О., Роговский А. Н., Мещеряков А. А. Разработка составов строительных смесей для аддитивных технологий. *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2021;11(755): 55–63. <https://doi.org/10.32683/0536-1052-2021-755-11-55-63>

8. Демьяненко О. В., Копаница Н. О., Сорокина Е. А. Влияние добавки термомодифицированного торфа на технологические свойства строительных смесей для 3D-печати. *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2018;20(4): 122–134. <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2018-20-4-122-134>

9. Загороднюк Л. Х., Елистраткин М. Ю., Подгорный Д. С., Ал Мамури Саад Кхалил Шахид. Композиционные вяжущие для 3D аддитивных технологий. *Вестник Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета*. 2021;4(80): 428–439. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2021-18-4-428-439>

10. Dey D., Srinivas D., Panda B., Suraneni P., Sitharam T. G. Use of industrial waste materials for 3D printing of sustainable concrete: A review. *Journal of Cleaner Production*. 2022;340: 130749. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130749>

11. Chen M., Li L., Zheng Y., Zhao P., Lu, L., Cheng X. Rheological and mechanical properties of admixtures modified 3D printing sulphoaluminate cementitious materials. *Construction and Building Materials*. 2018;189: 601–611. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.037>

12. Liu J., Yu C., Shu X., Ran Q., Yang Y. Recent advance of chemical admixtures in concrete. *Cement and Concrete Research*. 2019;124: 105834. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105834>

13. Kristombu Baduge S., Navaratnam S., Abu-Zidan Y., ... Aye, L. Improving performance of additive manufactured (3D printed) concrete: A review on material mix design, processing, interlayer bonding, and reinforcing methods. *Structures*. 2021;29: 1597–1609. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2020.12.061>

14. Shaikh F. U. A., Luhar S., Arel H. S., Luhar I. Performance evaluation of Ultrahigh performance fibre



reinforced concrete – A review. *Construction and Building Materials*. 2020;232: 117152. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117152>

15. Zeyad A. M. Effect of fibers types on fresh properties and flexural toughness of self-compacting concrete. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(3): 4147–4158. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.042>

16. Славчева Г. С., Артамонова О. В., Шведова М. А., Бритвина Е. А. Влияние модификаторов вязкости на структурообразование цементных систем для строительной 3D-печати. *Неорганические материалы*. 2021;57(1): 98–105. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21010140>

17. Russel N., Lanos C. Plastic fluid flow parameters identification using a simple squeezing test. *Applied Rheology*. 2003;13(3): 3–5. <https://doi.org/10.1515/arh-2003-0009>

18. Perrot A., Rangeard D., Pierre A. Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques. *Materials and Structures*. 2016;49(4): 1213–1220. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0571-0>

19. Славчева Г. С., Бабенко Д. С., Шведова М. А. Анализ и критериальная оценка реологического поведения смесей для строительной 3D-печати. *Строительные материалы*. 2018;12: 34–40. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-766-12-34-40>

20. Lootens D., Joussett O., Matin L., Roussel N., Flatt R. J. Yield stress during setting of cement pastes from penetration test. *Cement and Concrete Research*. 2009;39: 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.012>

21. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. © 1987 – 1995. JCPDS – ICDD. Newtown Square, PA. 19073. USA. Режим доступа: <https://www.icdd.com/>

22. Bullard J. W., Jennings H. M., Livingston R. A. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 2011;41: 1208–1223. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>

23. Славчева Г. С., Артамонова О. В., Шведова М. А., Бритвина Е. А. Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строитель-

ной 3D-печати. Патент РФ № 2729086; опубл. 04.08.2020; бюл. № 22.

24. Славчева Г. С., Артамонова О. В., Шведова М. А., Бритвина Е. А. Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати. Патент РФ № 2729220; опубл. 05.08.2020; бюл. № 22.

25. Артамонова О. В., Славчева Г. С., Шведова М. А., Бритвина Е. А., Бабенко Д. С. Наномодифицированный цементный композит для строительной 3D-печати. Патент РФ № 2767643; опубл. 18.03.2022; бюл. № 8.

### Информация об авторах

Славчева Галина Станиславовна, д. т. н., доцент, профессор кафедры строительных материалов, изделий и конструкций, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8800-2657>  
gslavcheva@yandex.ru

Артамонова Ольга Владимировна, д. т. н., доцент, профессор кафедры химии и химической технологии, Воронежский государственный технический университет Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9157-527X>  
ol\_artam@rambler.ru

Бабенко Дмитрий Сергеевич, соискатель ученой степени кандидата наук, инженер Высшей школы строительного материаловедения, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

[babenko.dmitrii@bk.ru](mailto:babenko.dmitrii@bk.ru)

Шведова Мария Александровна, ассистент кафедры химии и химической технологии материалов, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6484-8719>  
marishwedowa@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022; одобрена после рецензирования 28.07.2022; принята к публикации 15.09.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 532.6

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10980>

**Равновесная форма поверхности развернутого капиллярного мениска**

**А. А. Сокуров**✉

*Институт прикладной математики и автоматизации – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр «Кабардино-Балкарский научный центр Российской академии наук»,*

*ул. Шортанова, 89 А, Нальчик 360000, Кабардино-Балкарская Республика, Российская Федерация*

**Аннотация**

В работе рассматривается задача о равновесной форме развернутого капиллярного мениска в однородном гравитационном поле. Отличие принятого в настоящей работе подхода от уже существующих заключается в том, что учитывается размерная зависимость поверхностного натяжения. Наличие подобных моделей может позволить в будущем лучше понять особенности поведения малоразмерных капиллярных тел, а также выявить эффекты, обусловленные размерными зависимостями физических параметров. Для достижения поставленной цели предлагается использовать аналог известной формулы Толмена, выражающий размерную зависимость поверхностного натяжения для случая границы раздела фаз с произвольной геометрией. Учет размерной зависимости поверхностного натяжения приводит к уравнениям, которые ожидаемо сложнее классических. По причине сложной нелинейности они, как и раньше, не разрешимы в терминах элементарных функций, в связи с чем применяются численные методы. Математическая модель мениска представлена в форме, лучше подходящей для численного моделирования профилей. Проведены вычислительные эксперименты по определению степени и характера влияния параметра, отвечающего за размерную зависимость поверхностного натяжения, на равновесную форму мениска. Проанализированы частные случаи, когда удастся выписать точное решение уравнения Лапласа и получить точные соотношения между координатами профиля мениска.

**Ключевые слова:** капиллярный мениск, поверхностное натяжение, размерная зависимость, капиллярная поверхность, уравнение Лапласа, капиллярные явления, межфазные границы

**Для цитирования:** Сокуров А. А. Равновесная форма поверхности развернутого капиллярного мениска. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 125–131. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10980>

**For citation:** Sokurov A. A. Equilibrium shape of rolled out meniscus. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 125–131. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10980>

✉ Сокуров Аслан Артурович, e-mail: [asokuroff@gmail.com](mailto:asokuroff@gmail.com)

© Сокуров А. А., 2023



## 1. Введение

Развернутые мениски, наряду с лежащими/висящими каплями и жидкими мостиками, относятся к числу основных типов осесимметричных капиллярных менисков. Обычно их можно наблюдать при неполном погружении цилиндрического стержня или шарообразного тела в жидкость. Вследствие смачивания поверхность жидкости искривляется, принимая определенную форму. Малый объем жидкости, который теперь начал возвышаться над нулевым уровнем, и есть развернутый мениск. В англоязычной литературе такие капиллярные системы называются по-разному – «островки» (holms), «стержневые мениски» (rod menisci) и др. В русскоязычной можно встретить название «шейка». Нами же используется терминология, принятая в монографии [1]. Отличительной чертой данного типа менисков служит поверхность, асимптотически переходящая в горизонтальную плоскость по мере удаления от линии смачивания.

Исследование физических проблем, связанных с развернутыми менисками, имеет большую теоретическую и практическую ценность [2–6]. Их конфигурации встречаются, например, в экспериментах по определению величин поверхностного и линейного натяжений, при изучении явлений смачивания и растекания, в технологиях по выращиванию монокристаллов из расплавов (способы Чохральского и Степанова), при изучении явлений тепломассопереноса и электропроводности в наносистемах, в теории флотации, зондовой микроскопии и литографии, нанофлюидике.

В подавляющем числе случаев, когда развернутый мениск привлекается в качестве модельного объекта, приходится сталкиваться с задачей о его равновесной форме. Суть задачи заключается в нахождении формы, принимаемой мениском во внешнем силовом поле. На основе ее решения можно сделать качественные и количественные выводы о закономерностях поведения некоторых процессов, протекающих на границе раздела несмешивающихся сред. Задача о равновесной форме в общей постановке не имеет точного решения. Поэтому принципиально важной следует считать также разработку численных методов, позволяющих в тех или иных ситуациях с хорошей точностью рассчитывать профили развернутых менисков. Среди работ, посвященных данному вопросу, выделим [7–13]. В целом, развернутым менискам в литературе уделено значительно меньше внимания, нежели каплям и мостикам.

В настоящей работе рассматривается задача о равновесной форме развернутого мениска, находящегося в однородном гравитационном поле. Новизна подхода состоит в том, что при построении модели учитывается размерная зависимость поверхностного натяжения, которая описывается обобщенной формулой Толмена.

## 2. Размерная зависимость поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение  $\sigma$  является важнейшей термодинамической характеристикой границы раздела фаз; его проявление обуславливает практически все капиллярные явления [1]. Хорошо известно, что величина поверхностного натяжения при прочих равных условиях зависит от кривизны межфазной поверхности [14–18]. Эту зависимость принято называть размерной. Физически причина этой зависимости кроется в изменении межатомных или межмолекулярных взаимодействий вблизи поверхности раздела фаз. В качестве примера можно указать, что энергии, которые требуются для испарения атомов или молекул из плоской и искривленной поверхностей, могут отличаться друг от друга в десятки раз. Если поверхность вогнута, то энергия испарения будет выше, чем в случае плоской границы. Для выпуклой поверхности энергия испарения оказывается меньшей (см. рис. 1).

Влияние размерной зависимости поверхностного натяжения сильнее всего сказывается в малоразмерных термодинамических системах, ввиду чего ее изучение особенно актуально для развития современных нанотехнологий. На данный момент с уверенностью можно сказать, что теория размерных эффектов составляет самостоятельное (далеко незавершенное) направление в физике межфазных явлений, кото-

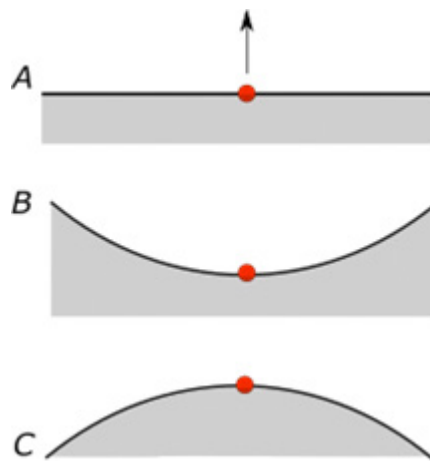


Рис. 1. Частица на границе раздела фаз



рое лежит в основе т. н. капиллярных явлений II-го рода (по терминологии Л. М. Щербакова).

Зависимость поверхностного натяжения для малой сферической капли дается хорошо известной формулой Толмена [14, 15]:

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 + \frac{2\delta}{R}}, \tag{1}$$

где  $\sigma^{(\infty)}$  – поверхностное натяжение плоской границы раздела фаз,  $R$  – радиус капли,  $\delta$  – неотрицательный параметр, характеризующий толщину межфазной области (длина Толмена). Для границ раздела с произвольной геометрией мы будем использовать обобщение формулы (1) [19]:

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 + \delta \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)}, \tag{2}$$

где  $R_1$  и  $R_2$  – радиусы кривизны поверхности раздела фаз в главных направлениях. Как легко видеть из (2),  $\sigma \rightarrow \sigma^{(\infty)}$  при  $\delta \rightarrow 0$ .

### 3. Теоретическая модель

Прежде чем перейти к выводу уравнений, обратим внимание на следующее. Обычно о размерной зависимости поверхностного натяжения принято говорить, когда объемы конденсированной фазы достаточно малы. Влияние же силы тяжести на форму мениска, напротив, существенно проявляется в области больших размеров. Т. е., там, где учитывается размерная зависимость поверхностного натяжения, наличие силы тяжести можно игнорировать, и наоборот. Однако с возрастанием температуры растет толщина межфазного слоя  $\delta$ . Поэтому зависимость поверхностного натяжения от кривизны поверхности, по-видимому, должна сказываться и в макроскопических системах, например, вблизи критической точки. Во-вторых, в рассуждениях, проведенных ниже, ничто не мешает поле силы тяжести заменить искусственным однородным гравитационным полем с большей напряженностью; в задаче это повлияет только на численное значение всего лишь одного параметра. В любом случае представляет интерес вывести наиболее общие уравнения, которые учитывали бы одновременно и размерную зависимость поверхностного натяжения, и поле силы тяжести.

Рассмотрим развернутый мениск, образованный касанием вертикально расположенного цилиндра свободной поверхности жидкости.

Никаких ограничений относительно радиуса цилиндра в данной задаче нет. Он, однако, не должен быть настолько мал, чтобы макроскопическое описание мениска было уже неприменимо.

Связанная с профилем мениска система координат и принятые обозначения приведены на рис. 2:  $s$  – длина дуги профиля, отмеряемая от точки касания,  $\varphi$  – угол наклона касательной к профилю мениска с горизонтальной осью  $x$ ,  $(x, z)$  – координаты произвольной точки профиля. В поле силы тяжести условие механического равновесия мениска определяется формулой Лапласа для избыточного давления [1]:

$$\sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = -|\rho_l - \rho_v|gz, \tag{3}$$

где  $\rho_l, \rho_v$  – плотности жидкой и газообразной фаз соответственно,  $g$  – ускорение свободного падения. Далее будем иметь ввиду, что величина поверхностного натяжения  $\sigma$  непостоянна как считалось раньше, а зависит от средней кривизны поверхности согласно формуле (2). После подстановки (2) в (3) получим:

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = -\frac{\beta z}{1 + \delta\beta z}, \tag{4}$$

где  $\beta = |\rho_l - \rho_v|g / \sigma^{(\infty)}$  – капиллярная постоянная. Если поверхность обладает вращательной симметрией, ее главные кривизны определяются через меридиональное сечение  $z(x)$ :

$$\frac{1}{R_1} = \pm \frac{d^2z / dx^2}{\left[ 1 + (dz / dx)^2 \right]^{3/2}},$$

$$\frac{1}{R_2} = \pm \frac{dz / dx}{x \left[ 1 + (dz / dx)^2 \right]^{1/2}}.$$

Тогда, определившись со знаками, (4) перейдет в уравнение:

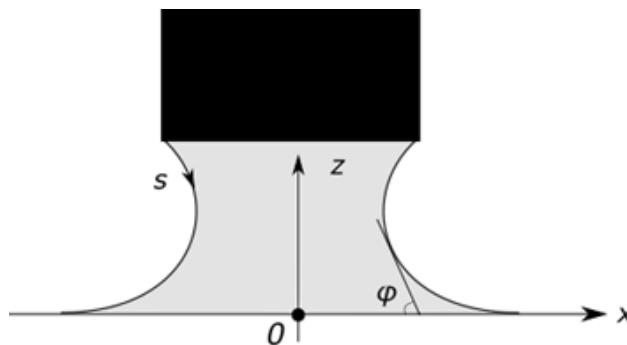


Рис. 2. Профиль мениска

$$\frac{d^2z/dx^2}{\left[1+(dz/dx)^2\right]^{3/2}} + \frac{dz/dx}{x\left[1+(dz/dx)^2\right]^{1/2}} = \frac{\beta z}{1+\delta\beta z}. \quad (5)$$

Обычно к уравнению для профиля развернутого мениска добавляются краевые условия вида:

$$\left.\frac{dz}{dx}\right|_{x=x_0} = \tan(\pi - \varphi_0), \quad \left.\frac{dz}{dx}\right|_{x \rightarrow +\infty} = 0, \quad (6)$$

где  $x_0$  – радиус зоны контакта, т. е. цилиндра,  $\varphi_0$  – угол наклона касательной в точке  $x = x_0$ . Первое условие (6) обусловлено смачиванием жидкостью цилиндра, второе – асимптотическим вырождением поверхности мениска в плоскость при удалении от линии соприкосновения.

Главные кривизны поверхности вращения можно записать и по-другому:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d\varphi}{ds}, \quad \frac{1}{R_2} = \frac{\sin\varphi}{x}. \quad (7)$$

Исходя из (7), основное уравнение (4) переписывается так:

$$\frac{d\varphi}{ds} = -\frac{\beta z}{1+\delta\beta z} - \frac{\sin\varphi}{x}. \quad (8)$$

С другой стороны, для гладкой плоской кривой справедливы выражения:

$$\frac{dx}{ds} = \cos\varphi, \quad \frac{dz}{ds} = -\sin\varphi. \quad (9)$$

Комбинируя (8) и (9), окончательно приходим к системе уравнений:

$$\frac{dx}{d\varphi} = -\frac{(1+\delta\beta z)x \cos\varphi}{\beta x z + (1+\delta\beta z)\sin\varphi}, \quad (10a)$$

$$\frac{dz}{d\varphi} = \frac{(1+\delta\beta z)x \sin\varphi}{\beta x z + (1+\delta\beta z)\sin\varphi}. \quad (10b)$$

Таким образом, равновесные профили развернутого мениска в поле силы тяжести и с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения описываются решениями уравнений (5) или (10). Легко проверить, что в отсутствие размерных эффектов, когда параметр  $\delta$  равен нулю, эти уравнения переходят в известные из литературы уравнения [1, 10]. Заметим, что здесь речь идет только об осесимметричных конфигурациях. В отсутствие симметрии математическая сторона вопроса сильно усложняется, и вместо обыкновенных дифференциальных уравнений возникают уравнения в частных производных.

Выписать аналитически общее решение (5) или (10) не представляется возможным, в связи с чем приходится обращаться к численным методам. Наиболее удобная методика численного моделирования профилей развернутых менисков [10] основана на линеаризации уравнения (5). Положим пока  $\delta = 0$ . Для больших значений переменной  $x$  выполняется неравенство  $dz/dx \ll 1$ . Поэтому, если в знаменателе пренебречь бесконечно малыми величинами более высокого порядка, (5) перейдет в уравнение:

$$\frac{d^2z}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dz}{dx} - \beta z = 0. \quad (11)$$

Решение уравнения (11), обладающее горизонтальной асимптотой, дается выражением:

$$z(x) = C K_0(\sqrt{\beta x}), \quad (12)$$

где  $C$  – постоянная интегрирования,  $K_0(y)$  – модифицированная функция Бесселя второго рода нулевого порядка. Функция (12) описывает только «хвост» профиля мениска, а он не особо интересен:  $z \approx 0$ . Чтобы найти лежащую в области малых  $x$  часть профиля, сначала необходимо при фиксированном  $C$  произвольному, но достаточно большому значению  $x = x^*$ , с помощью представления (12) подобрать соответствующие  $z = z^*$  и угол  $\varphi = \varphi^*$ :

$$\varphi^* = \tan^{-1} \left[ \sqrt{\beta} C K_1(\sqrt{\beta x}) \right],$$

где  $K_1(y)$  – модифицированная функция Бесселя второго рода первого порядка. Затем набор чисел  $\varphi^*$ ,  $x^*$  и  $z^*$  используется в качестве начальных данных задачи Коши для системы (10). Последняя эффективно решается, например, методами Рунге–Кутты или Адамса.

Однако описанная выше процедура не годится при  $\delta > 0$ , т. к. уравнение (5) не линеаризуемо прежним образом. В этом случае возьмем за основу систему (10). Проведем в ней замену  $\psi = \pi - \varphi$ :

$$\frac{dx}{d\psi} = -\frac{(1+\delta\beta z)x \cos\psi}{\beta x z + (1+\delta\beta z)\sin\psi}, \quad (13a)$$

$$\frac{dz}{d\psi} = \frac{(1+\delta\beta z)x \sin\psi}{\beta x z + (1+\delta\beta z)\sin\psi}. \quad (13b)$$

По свойству развернутого мениска  $z \rightarrow 0$ , когда  $x \rightarrow +\infty$ . Значит, условия к (13) должны быть следующие:

$$x(\psi = \psi_0) = x_0 < +\infty, \quad z(\psi = \pi) = 0. \quad (14)$$

Задача (13)–(14) тоже относится к краевым задачам. Но в отличие от (5)–(6) она рассматривается на конечном отрезке  $\psi \in [\psi_0, \pi]$  и ее численное решение методом стрельбы не вызывает никаких трудностей.

Для перехода в системе (13) к безразмерным координатам в качестве характерной величины целесообразно выбирать капиллярную длину  $1/\sqrt{\beta}$ . Поделив обе части каждого из уравнений (13) на  $\sqrt{\beta}$ , получим:

$$\frac{dX}{d\psi} = -\frac{(1+Z'')X \cos \psi}{XZ + (1+Z'') \sin \psi}, \tag{15a}$$

$$\frac{dZ}{d\psi} = -\frac{(1+Z'')X \sin \psi}{XZ + (1+Z'') \sin \psi}, \tag{15b}$$

$$X(\psi = \psi_0) = X_0, Z(\psi = \pi) = 0. \tag{16}$$

где  $X = \sqrt{\beta}x$ ,  $Z = \sqrt{\beta}z$  и  $'' = \sqrt{\beta}\delta$ . На рис. 3 проиллюстрированы типичные решения задачи

(15)–(16). Результаты трехмерного моделирования поверхности развернутого мениска можно видеть на рис. 4.

Выше было отмечено, что задача о равновесной форме капиллярной поверхности не разрешима аналитически. Сказывается сложная нелинейность уравнения Лапласа. Иногда, все же, удается упростить характер нелинейности и выписать разного рода точные формулы или аналитические приближения к теоретическому профилю. Например, в отсутствие внешних силовых полей капиллярная поверхность превращается в поверхность с постоянной средней кривизной. Лежащая (висящая) капля принимает сферическую форму, поверхность мостика – форму катеноида. Аналогично, если в уравнении равновесия (5) для развернутого мениска пренебрегать вкладом силы тяжести, положив  $\beta = 0$ , точным решением будет:

$$z(x) = C_1 \pm C_2 \ln\left(x + \sqrt{x^2 - C_2^2}\right), \tag{17}$$

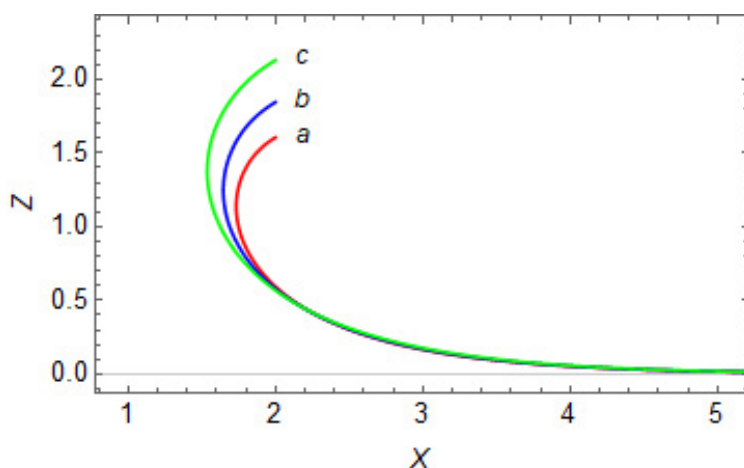


Рис. 3. Безразмерные профили мениска при  $X_0 = 2$ ,  $\psi_0 = 30^\circ$  и разных  $\Delta$ :  $a = 0$ ,  $b = 0.4$ ,  $c = 1$

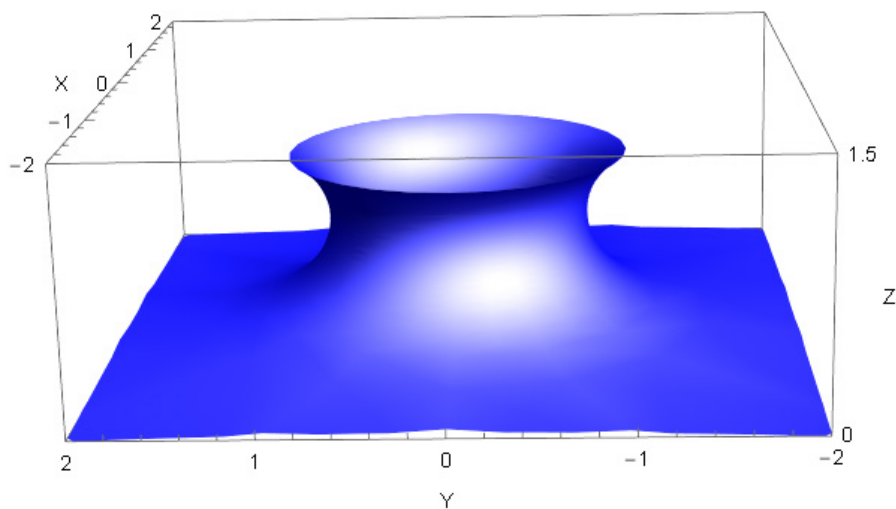


Рис. 4. 3D модель мениска



где  $C_{1,2}$  – постоянные. В (17), однако, значение постоянной  $C_2$  должно равняться нулю, иначе функция  $z(x)$  окажется неограниченной. В итоге поверхность мениска вырождается в плоскость  $z \equiv 0$ . Данное тривиальное решение, очевидно, физического интереса не имеет. Вообще, в отличие от других основных типов менисков образование развернутого мениска в условиях полной невесомости принципиально невозможно – без воздействия силового поля жидкость ограниченного объема собирается в шар, и удовлетворить второе краевое условие (6) невозможно.

Более важным частным случаем являются двумерные (цилиндрические) мениски, у которых азимутальная кривизна  $1/R_2$  в каждой точке равняется нулю:  $\sin \varphi / x \approx 0$ . Для развернутого мениска это приводит к соотношению между координатой  $z$  и углом  $\varphi$ :

$$\frac{z}{\delta} - \frac{\ln(1 + \delta\beta z)}{\beta\delta^2} = 1 - \cos \varphi. \quad (18)$$

Выразить из него  $z$  элементарным образом при положительных  $\delta$  по-прежнему не удается. Приходится решать нелинейное уравнение, но оно уже скалярное, а не дифференциальное. Протабулировав с помощью (18) функцию  $z(\varphi)$  в некотором диапазоне изменения угла  $\varphi$ , соответствующие значения  $x$  легко вычислить из определения производной.

Если параметр  $\delta$  устремить к нулю, левая часть равенства (18) устремится к  $\beta z^2 / 2$ . Тогда из (10) и (18) получаются известные из литературы точные выражения для  $x$  и  $z$  [1]:

$$z = \frac{2}{\sqrt{\beta}} \sin \frac{\varphi}{2}, \quad x = C - \frac{1}{\sqrt{\beta}} \left( \ln \tan \frac{\varphi}{4} + 2 \cos \frac{\varphi}{2} \right), \quad (19)$$

где константа  $C$  определяется условием  $x(\varphi_0) = x_0$ . Из (19) следует, что максимально возможная высота  $z_0$  развернутого мениска составляет  $2 / \sqrt{\beta}$ , причем в независимости от величины  $x_0$ . У трехмерных менисков максимальная высота, как правило, увеличивается при увеличении радиуса контактной линии.

С другой стороны, хотя из соотношения (18)  $z$  не удастся выразить аналитически, оно позволяет проанализировать характер зависимости максимальной высоты мениска  $z_0$  от параметров  $\beta$  и  $\delta$ . Подставим  $\varphi = \pi$  в (18):

$$\frac{z_0}{\delta} - \frac{\ln(1 + \delta\beta z_0)}{\beta\delta^2} = 2. \quad (20)$$

Воспользовавшись теоремой о дифференци-

руемости неявной функции, из неявного уравнения (20) найдем:

$$\frac{dz_0}{d\beta} < 0, \quad \frac{dz_0}{d\delta} > 0,$$

т. е. увеличение  $\delta$  сопровождается увеличением  $z_0$ , а увеличение  $\beta$  – уменьшением. Заметим, что и с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения максимальная высота  $z_0$  мениска не зависит от  $x_0$ . Не зависит от длины Толмена  $\delta$  также и поведение  $z_0$  при изменении капиллярной постоянной  $\beta$ .

#### 4. Заключение

Равновесная поверхность развернутого капиллярного мениска в однородном гравитационном поле описывается решениями нелинейных дифференциальных уравнений и их систем. Учет размерной зависимости поверхностного натяжения приводит в уравнениях к появлению дополнительных членов, еще больше усложняющих характер нелинейности. Выписать их точные решения в общем виде невозможно. Поэтому для расчета профилей менисков необходимо использовать численные методы. Из-за специфических краевых условий применение многих численных приемов также ограничено. Наиболее практичная методика численного моделирования профилей развернутых менисков, основанная на линеаризации уравнения Лапласа, неприменима в присутствии параметра, отвечающего за размерную зависимость. Таким образом, остается иметь дело только с краевыми задачами. Однако при должном выборе переменной параметризации дуги профиля мениска область, где ищется решение, получается свести к ограниченному отрезку вместо бесконечной полуоси. Далее становятся доступными хорошо известные численные методы, например, метод пристрелки.

В настоящей работе проведены вычислительные эксперименты, целью которых являлось выявление степени и характера влияния параметров математической модели мениска на его равновесную форму. Из анализа их результатов, в частности, следует, что размерная зависимость поверхностного натяжения способна приводить к существенному искажению формы мениска.

#### 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. Русанов А. И., Прохоров В. А. *Межфазная тензиометрия*. СПб.: Химия; 1994. 400 с.
2. Rapacchietta A. V., Neumann A. W., Omenyi S. N. Force and free-energy analyses of small particles at fluid interfaces: I. Cylinders. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1977;59(3): 541–554. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(77\)90050-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90050-9)
3. Ivanov I. B., Kralchevsky P. A., Nikolov A. D. Film and line tension effects on the attachment of particles to an interface: I. Conditions for mechanical equilibrium of fluid and solid particles at a fluid interface. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1986;112(1): 97–107. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90072-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90072-X)
4. Bozon A., Fries L., Kammerhofer J., Forny L., Niederreiter G., Palzer S., Salman A. Effect of heterogeneous hydrophobic coating on floating of insoluble particles. *Powder Technology*. 2022;395: 592–603. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.10.015>
5. Feng D., Nguyen A. Contact angle variation on single floating spheres and its impact on the stability analysis of floating particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017;520: 442–447. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.057>
6. Klochko L., Mandrolko V., Castanet G., Pernot G., Lemoine F., Termentzidis K., Lacroix D., Isaiev M. Molecular dynamics simulation of thermal transport across solid/liquid interface created by meniscus. *arXiv*. 2021; <https://doi.org/10.48550/arXiv.2110.11609>
7. Ward T. Evaporation driven detachment of a liquid bridge from a syringe needle in repose. *Physics of Fluids*. 2020;32: 084105. <https://doi.org/10.1063/5.0016257>
8. Lee J. The static profile for a floating particle. *Colloids and Interfaces*. 2018;2(2): <https://doi.org/10.3390/colloids2020018>
9. Huh C., Mason S. G. The flotation of axisymmetric particles at horizontal liquid interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1974;47(2): 271–289. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90259-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90259-8)
10. Huh C., Scriven L. E. Shapes of axisymmetric fluid interfaces of unbounded extent. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1969;30(3): 323–337. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(69\)90399-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90399-3)
11. O'Brien S. B. G. The meniscus near a small sphere and its relationship to line pinning of contact lines. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1996;183(1): 51–56. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0517>
12. Lo L. The meniscus on a needle – a lesson in matching. *Journal of Fluid Mechanics*. 1983;132: 65–78. <https://doi.org/10.1017/S0022112083001470>
13. Hyde A., Phan C., Ingram G. Determining liquid-liquid interfacial tension from a submerged meniscus. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014;459: 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.07.016>
14. Русанов А. И. *Фазовые равновесия и поверхностные явления*. Л.: Химия; 1967. 388 с.
15. Tolman R. C. The effect of droplet size on surface tension. *The Journal of Chemical Physics*. 1949;17: 333–337. <https://doi.org/10.1063/1.1747247>
16. Рехвиашвили С. Ш., Киштыкова Е. В. О размерной зависимости поверхностного натяжения. *Журнал технической физики*. 2011;81(1): 148–152. Режим доступа: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/10213>
17. Рехвиашвили С. Ш. Размерная зависимость поверхностного натяжения малой капли в предположении постоянства длины Толмена: критический анализ. *Коллоидный журнал*. 2020;82(3): 386–390. <https://doi.org/10.31857/s0023291220030088>
18. Burian S., Isaiev M., Termentzidis K., Sysoev V., Bulavin L. Size dependence of the surface tension of a free surface of an isotropic fluid. *Physical Review E*. 2017;95(6): 062801. <https://doi.org/10.1103/physreve.95.062801>
19. Сокуров А. А., Рехвиашвили С. Ш. Моделирование равновесных капиллярных поверхностей с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013;15(2):173–178. Режим доступа: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_15\\_2\\_2013\\_014.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_2_2013_014.pdf)

**Информация об авторе**

Сокуров Аслан Артурович, к. ф.-м. н., м. н. с. отдела теоретической и математической физики, Институт прикладной математики и автоматизации – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр «Кабардино-Балкарский научный центр Российской академии наук» (Нальчик, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9886-3602>  
asokuroff@gmail.com

Поступила в редакцию 05.07.2022; одобрена после рецензирования 15.07.2022; принята к публикации 15.09.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.



## Оригинальные статьи

Научная статья  
УДК 5538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10983>

### Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия биогибридных структур клеток ЗТЗ НИН с интернализированными наночастицами пористого кремния на подложках различных материалов

С. С. Титова<sup>1</sup>✉, Л. А. Осминкина<sup>2,3</sup>, Ю. С. Какулия<sup>1</sup>, О. А. Чувенкова<sup>1</sup>, Е. В. Паринава<sup>1</sup>,  
С. В. Рябцев<sup>1</sup>, Р. Г. Чумаков<sup>4</sup>, А. М. Лебедев<sup>4</sup>, А. А. Кудрявцев<sup>5</sup>, С. Ю. Турищев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские Горы, 1, 2, Москва 119991, Российская Федерация

<sup>3</sup>Институт Биологического приборостроения РАН,  
ул. Институтская, 7, Пушино 142290, Российская Федерация

<sup>4</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
пл. Академика Курчатова 1, Москва 123182, Российская Федерация

<sup>5</sup>Институт Теоретической и Экспериментальной Биофизики РАН,  
ул. Институтская, 3, Пушино 142290, Российская Федерация

#### Аннотация

Работа посвящена исследованию биогибридного материала на основе клеток млекопитающих фибробластов мыши ЗТЗ НИН с иммобилизованными частицами пористого кремния, включающими нанокристаллы размером около 10 нм методом фотоэлектронной спектроскопии. Изучено влияние материала поверхности подложки, на которой выращен биогибридный материал, на возможность проведения исследований физико-химического состояния развитой поверхности. В качестве материала поверхностей для роста клеток и последующей интернализации кремниевых частиц использовался никель и известные своей биосовместимостью золото и титан. Для оценки характера распределения клеток на поверхностях использовался метод оптической микроскопии в режиме отраженного света. Показано, что поверхность никеля не является пригодной для синтеза и последующих исследований биогибридных структур. В то же время на поверхности золота и титана клеточный материал и структуры на его основе доступны для измерений в том числе методом фотоэлектронной спектроскопии - высокоточным методом изучения зарядового состояния атомов и физико-химического состояния поверхности в целом. В рентгеновских фотоэлектронных спектрах показаны все основные компоненты, ожидаемые к обнаружению после высушивания и последующего вакуумирования изучаемых объектов: материала поверхности подложек и массивов клеточных культур, выращенных на подложках. На поверхности никеля сигнала от атомов кремния не обнаружено. В случае золотой поверхности близость энергий связи основных уровней золота (подложка) и кремния (интернализированные частицы) приводит к тому, что существенный по своей интенсивности сигнал атомов золота не позволяет детектировать сигнал от атомов кремния, который слабее по интенсивности. Сигнал атомов кремния в биогибридных структурах надежно детектируется только при использовании подложек титана, в том числе для контрольного образца, содержащего наночастицы пористого кремния без инкубации в клетках. Таким образом, показано, что поверхность фольги титана может быть использована для исследований методом фотоэлектронной спектроскопии биогибридного материала на основе клеток млекопитающих фибробластов мыши ЗТЗ НИН с иммобилизованными частицами пористого кремния. Полученный результат важен для высокоточной диагностики физико-химического состояния биогибридных материалов и структур на их основе с малым содержанием атомов

✉ Титова София Сергеевна, e-mail: [titova@phys.vsu.ru](mailto:titova@phys.vsu.ru)

© Титова С. С., Осминкина Л. А., Какулия Ю. С., Чувенкова О. А., Паринава Е. В., Рябцев С. В., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Кудрявцев А. А., Турищев С. Ю., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.



кремния при решении задач изучения совместимости и возможностей использования кремниевых наноматериалов для медицинских, в том числе терапевтических и иных приложений.

**Ключевые слова:** биогибридный материал, наночастицы пористого кремния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, клетки млекопитающих

**Источник финансирования:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках научного проекта № 19-72-20180. Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения N 075-15-2021-1351 в части методологии измерений рентгеновских фотоэлектронных спектров.

**Для цитирования:** Титова С. С., Осминкина Л. А., Какулия Ю. С., Чувенкова О. А., Парина Е. В., Рябцев С. В., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Кудрявцев А. А., Турищев С. Ю. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия биогибридных структур клеток 3Т3 NIH с интернализированными наночастицами пористого кремния на подложках различных материалов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 132–138. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10983>

**For citation:** Titova S. S., Osminkina L. A., Kakuliia I. S., Chuvenkova O. A., Parinova E. V., Ryabtsev S. V., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Kudryavtsev A. A., Turishchev S. Yu. X-ray photoelectron spectroscopy of hybrid 3T3 NIH cell structures with internalized porous silicon nanoparticles on substrates of various materials. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 132–138. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10983>

## 1. Введение

Биогибридные структуры, являющиеся по сути сочетанием биологических объектов и неорганических материалов [1–4], находятся на стыке предметного интереса физики, химии и биологии, что стимулирует особое внимание к свойствам таких объектов и составляет предмет исследований высокоточными диагностическими методами. Физико-химические процессы при интернализации неорганических частиц в живые клетки, сопряженные с этим изменения физико-химического состояния, состава, структуры и иных свойств изучены недостаточно, иногда фрагментарно. С другой стороны, информация о результате протекания этих процессов безусловно важна при изучении вопросов применения биогибридных структур. Не являются исключением и структуры, в которых внедряемым объектом выступают наночастицы кремния [4–6]. Наночастицы кремния, благодаря своим особым биологическим свойствам, таким как биосовместимость [6–7], биodeградируемость [8–9], сенсибилизация воздействий [10–11] и низкая токсичность [6, 12], представляют собой перспективный материал в областях терапии и диагностики (тераностики) [4, 10, 13]. Стоит отметить, что наночастицы, созданные из кристаллического кремния, уступают в эффективности наночастицам, сформированным из пористого кремния, в первую очередь, из-за крайне развитой поверхности [14]. Поэтому изучение биогибридных структур, для которых внедряемым элементом являются наночастицы пористого кремния, актуально и востребовано.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) обладает крайне высо-

кой чувствительностью к физико-химическому состоянию развитой поверхности [15–17]. Актуальным вопросом является установление применимости метода РФЭС к изучению биогибридных структур, где одна из основных задач – выбор материала, на который будет нанесена сложная по составу и структуре проба. Потребность в адекватном выборе подложки продиктована вопросами хранения и транспортировки готовой пробы, ее стабильности во времени и в целом эффективностью выбора исследовательской стратегии. Материал подложки должен быть инертным к биологическим процессам, происходящими при формировании пробы на ее поверхности, с другой стороны, подложка не должна вносить значимый вклад в результаты спектроскопических, микроскопических или иных исследований. Вопрос пригодности различных материалов подложек, на поверхность которых может быть проведено наложение биогибридного материала для исследования методом РФЭС, исследован в данной работе.

## 2. Экспериментальная часть

Для изучения пригодности подложки при регистрации РФЭС данных были выбраны следующие материалы: фольга никеля (AlfaAesar, 99.7%), пленка золота толщиной порядка 100 нм на фольге никеля, сформированная магнетронным распылением золотой мишени (99.99%), и фольга титана (AlfaAesar, 99.5%). Биогибридный материал представлял собой клеточную культуру фибробластов мыши 3Т3 NIH с иммобилизованными частицами пористого кремния, включающими нанокристаллы размером ~ 10 нм по данным [18]. Клетки выращивались в чашках Петри на выбранных подложках, после

чего инкубировались с наночастицами пористого кремния (ПКНЧ) в течение 24–72 часов. ПКНЧ получались механическим измельчением пленок пористого кремния в режиме суспензии в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 [14, 19]. Пленки пористого кремния были изготовлены методом электрохимического травления пластин кристаллического кремния с-Si (100) в течение часа в  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$  (плотность тока  $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) [14, 19]. Использовались суспензии наночастиц с концентрацией  $0.5 \text{ mg}/\text{ml}$ . По истечении времени клетки фиксировались формальдегидом, затем промывались и высушивались. Полученные указанным способом образцы были названы в соответствии с материалом подложки, как BioHyb on Ni, BioHyb on Au, BioHyb on Ti. В качестве контрольного образца на фольгу титана нанесли суспензию наночастиц кремния, которая была высушена в естественных условиях перед вакуумированием в камере спектрометра: образец pSi NPs on Ti. Полученные пробы изучались на оптическом микроскопе Bresser science MTL-201 в режиме отраженного света для наблюдения специфики в расположении клеток и сбора статистики покрытия подложек клеточным материалом.

Исследования методом РФЭС производились на модуле ЭСХА сверхвысоковакуумной экспериментальной станции НАНОФЭС синхротрона «КИСИ-Курчатов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Москва), оснащенный энергоанализатором SPECS Phoibos 150 [20]. Использовалось монохроматизированное AlK $\alpha$  излучение рентгеновской трубки (1486.61 эВ), глубина информативного слоя составила ~ 2–3 нм [21]. Были зарегистрированы обзорные спектры в диапазоне энергий связи 0–1200 эВ. Использовался стандартный подход к калибровке данных, основанный на независимой регистрации сигнала чистой золотой фольги (Au 4f), так как из-за наличия клеточного материала на поверхности фольг использовать стандартную калибровку по C1s линии углеводородных загрязнений [21] не представлялось возможным. Для сопоставления и анализа основных особенностей РФЭС спектров использовались известные базы данных [21–23].

### 3. Результаты и обсуждение

Режимы формирования биогибридных структур, включая времена и концентрации компонентов, подбирались при инкубации так, чтобы на поверхности подложек формировался слой

толщиной в одну клетку без значительных агломераций. Процесс контролировался микроскопически. Результаты оптической микроскопии (рис. 1) показали заметные различия в покрытии поверхностей клетками, содержащими ПКНЧ. В случае образцов BioHyb on Au и BioHyb on Ti в отличие от образца BioHyb on Ni (рис. 1, указаны стрелками), видна целостная, уплотненная структура клеточного материала, распределенного по поверхности. В случае никеля покрытие клетками смазано и их количество невелико. Для золотой поверхности края клеточных структур резче, четче, что подтверждает известную биосовместимость золота [24, 25]. Однако заметны значительные площади поверхности золота, которые не покрыты клеточным материалом, что может дать значительную интенсивность сигнала РФЭС от подложки, а не от гибридных структур. Для фольги титана, который также известен своей биосовместимостью, количество клеток на поверхности максимально, покрытие более однородно, равномерно.

Статистические диаграммы, рассчитанные в программном пакете ImageJ, показывают, что в случае образцов «BioHyb on Ni» и «BioHyb on Au» совокупная площадь структурных элементов (на рис. 1) биогибридного материала на поверхности значительно меньше в сравнении с образцом «BioHyb on Ti».

Процентное соотношение совокупных площадей биогибридных структур к общей площади подложки для образца «BioHyb on Ni» составило 17 %. Это значение меньше, чем для «BioHyb on Au» и «BioHyb on Ti» (23 и 24 % соответственно). Таким образом, с точки зрения покрытия поверхности никель можно признать наименее пригодным. При инкубации никель и его оксиды могут быть токсичными по отношению к клеткам (с наночастицами кремния) [24]. Помимо этого, за счет слабой адгезии клеточного материала на поверхности никеля значительная часть клеток разрушается при сушке и вакуумировании, покидая подложку.

Результаты исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии представлены обзорными спектрами на рис. 2. Видно, что в спектре биогибридной структуры на никелевой подложке (рис. 2, «BioHyb on Ni») присутствуют линии основных уровней и Оже-серий натрия, никеля, углерода, азота и кислорода. Отсутствие линий кремния может свидетельствовать о недостаточном для детектирования количестве ПКНЧ, внедренных в клеточную культуру, об

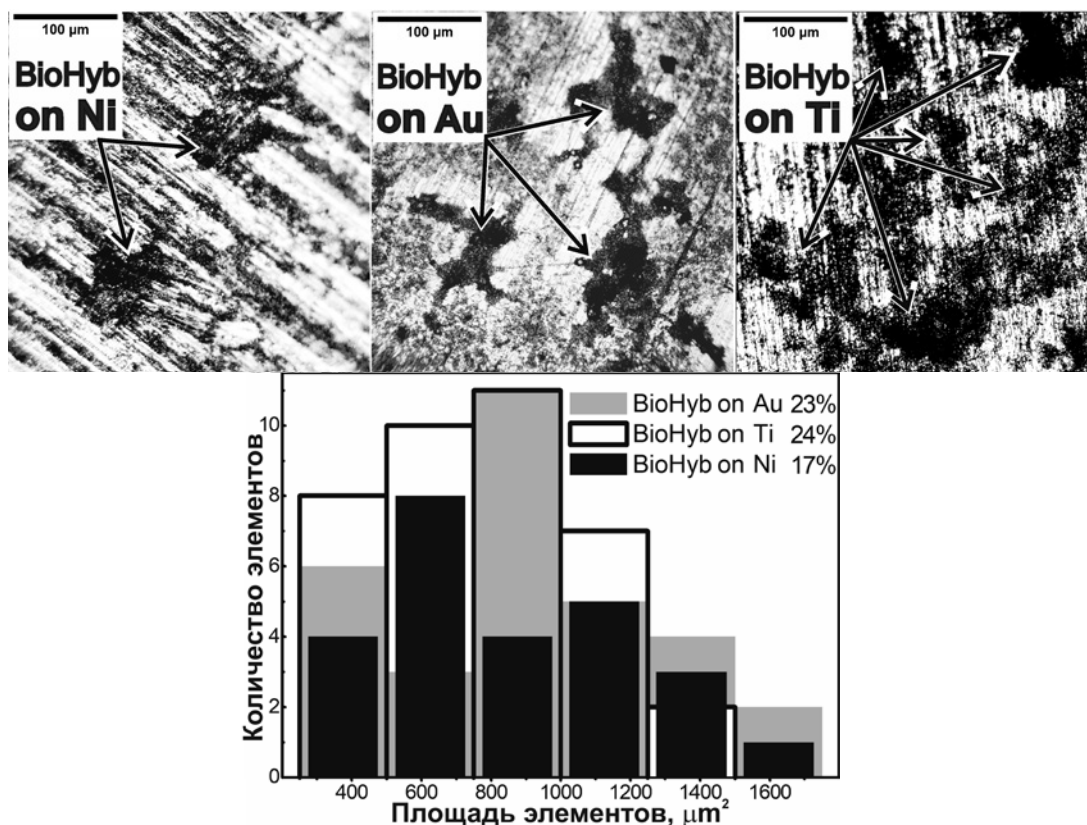


Рис. 1. Оптическая микроскопия и статистические диаграммы для биогибридных образцов, выращенных на никеле («BioHyb on Ni»), золоте («BioHyb on Au») и титане («BioHyb on Ti»)

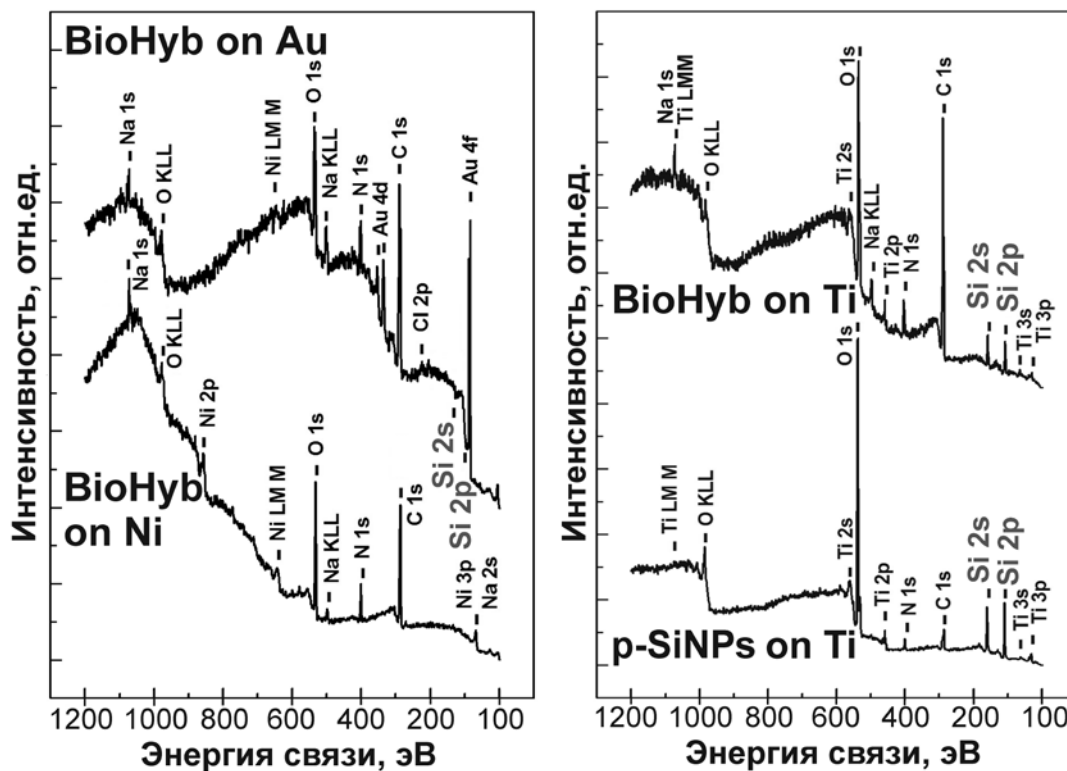


Рис. 2. Обзорные спектры РФЭС для биогибридного материала, выращенного на золоте (BioHyb on Au), никеле (BioHyb on Ni), титане (BioHyb on Ti), а также контрольный образец суспензии ПКНЧ на титановой подложке, высушенной в естественных условиях



их полном отсутствии в образце. Наличие линий натрия и азота может быть обусловлено компонентами питательной среды, использованной при выращивании клеток или непосредственно элементами клеточной культуры.

В обзорном спектре для образца «BioHyb on Au» (рис. 2) присутствуют линии углерода, азота, кислорода, натрия, хлора, никеля и, возможно, кремния, хотя особо интенсивной является линия золота  $Au\ 4f$ . Наличие сигнала от атомов никеля в обзорном спектре, вероятнее всего, связано с попаданием части пластины никеля, не покрытой золотом, под рентгеновский пучок при съемке спектров. Линии натрия и азота связаны с компонентами питательной среды, использованной при выращивании клеток или непосредственно элементами клеточной культуры. Стоит отметить, что крайне высокая интенсивность линии спин-дублета золота  $4f_{5/2,7/2}$  при энергиях 84 эВ и 87 эВ практически нивелировала возможность наблюдения и регистрации линии кремния  $Si\ 2p$  при энергиях связи  $\sim 100$  эВ (как и  $Si\ 2s$ ,  $\sim 150$  эВ). В указанных областях наблюдения сигнал от остовных линий кремния, вероятно, имеется, однако его интенсивность, в силу незначительного количества вещества ПКНЧ (возможно экранированного био-оболочкой клетки) существенно мала. В том числе на уровне интенсивности фона обзорного РФЭС спектра, формируемого неупруго рассеянными электронами атомов золота подложки, которых количественно гораздо больше, чем атомов кремния. Это делает золото непригодным материалом для исследования биогибридных структур с наночастицами кремния, несмотря на хорошую биосовместимость. Таким образом, присутствие интенсивных линий золота  $4f_{7/2,5/2}$  препятствует идентификации и дальнейшему изучению исследуемых биогибридных материалов.

В свою очередь, в спектре образца «BioHyb on Ti» (рис. 2) можно выделить линии титана, углерода, азота, кислорода, натрия и кремния. Линии натрия и азота, как и ранее, обусловлены наличием этих элементов в составе клеточного материала. Здесь линии кремния значительно интенсивны и хорошо детектируемы, и, как следствие, можно подчеркнуть, что образец содержит достаточное количество наночастиц пористого кремния для их четкого детектирования методом РФЭС. Линии от подложки из титана находятся далеко от линий кремния и не мешают их идентификации.

В качестве сопоставления приведен обзорный спектр исходных наночастиц пористого

кремния, высушенных из их суспензии на подложке титана в естественных условиях перед вакуумированием (рис. 2, «pSi NPs on Ti»). В спектре наблюдаются все линии, характерные для биогибридного образца, выращенного на поверхности титана (рис. 2 «BioHyb on Ti»), за исключением линии натрия, являющейся, по всей видимости, компонентом органических соединений. Наблюдение линии азота слабой интенсивности может быть связано со спецификой очистки поверхности фольги титана.

#### 4. Заключение

В работе показано, что по данным оптической микроскопии для выращивания биогибридных структур с последующей интернализацией кремниевого наноматериала и изучения таких объектов наилучшими материалами подложки являются золото и титан. Биогибридная структура обладает хорошей адгезией к материалам таких подложек и стабильна в своем распределении на поверхности. Применение метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для изучения зарядового состояния атомов поверхностей, их физико-химического состояния, включая подложку, клетки и частицы кремния, исключает использование поверхностей золота. Показано, что для РФЭС исследований биогибридного материала на основе клеток млекопитающих фибробластов мыши 3Т3 NIH с иммобилизованными частицами пористого кремния может быть использована поверхность фольги титана. Полученный результат может быть использован для высокоточной диагностики физико-химического состояния биогибридных материалов и структур на их основе с малым содержанием атомов кремния, что необходимо для изучения совместимости и возможностей использования кремниевых наноматериалов для медицинских, в том числе терапевтических и иных приложений.

#### 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**

- Sun L., Yu Y., Chen Z., Bian F., Ye F., Sun L., Zhao Y. Biohybrid robotics with living cell actuation. *Chemical Society Reviews*. 2020;49: 4043–4069. <https://doi.org/10.1039/d0cs00120a>
- Ragni R., Scotognella F., Vona D., ... Farinola G. M. Hybrid photonic nanostructures by in vivo incorporation of an organic fluorophore into diatom algae. *Advanced Functional Materials*. 2018;28: 1706214. <https://doi.org/10.1002/adfm.201706214>
- Martins M., Toste C., Pereira A. C. Enhanced light-driven hydrogen production by self-photosensitized biohybrid systems. *Angewandte Chemie International Edition*. 2021;133: 9137–9144. <https://doi.org/10.1002/anie.202016960>
- Mishra A., Melo J. S., Agrawal A., Kashyap Y., Sen D. Preparation and application of silica nanoparticles-Ocimum Basilicum Seeds Bio-Hybrid for the efficient immobilization of Invertase enzyme. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2020;188: 110796. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110796>
- Mishra A., Pandey V. K., Shankar B. S., Melo J. S. Spray drying as an efficient route for synthesis of silica nanoparticles-sodium alginate biohybrid drug carrier of doxorubicin. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2021;197: 111445. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111445>
- Ciobanu M., Pirvu L., Paun G., ... Parvulescu V. Development of a new (bio)hybrid matrix based on Althaea Officinalis and Betonica Officinalis extracts loaded into mesoporous silica nanoparticles for bioactive compounds with therapeutic applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2019;51: 605–613. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.03.040>
- Guo D., Ji X., Peng F., Zhong Y., Chu B., Su Y., He Y. Photostable and biocompatible fluorescent silicon nanoparticles for imaging-guided co-delivery of sirna and doxorubicin to drug-resistant cancer cells. *Nano-Micro Letters*. 2019;11: 27. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0257-1>
- Gongalsky M. B., Sviridov A. P., Bezsudnova Yu. I., Osminkina L. A. Biodegradation model of porous silicon nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2020;190: 110946. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110946>
- Xu W., Tamarov K., Fan L., ... Lehto V.-P. Scalable synthesis of biodegradable black mesoporous silicon nanoparticles for highly efficient photothermal therapy. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;10: 23529–23538. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04557>
- Oleshchenko V. A., Kharin A. Yu., Alykova A. F., ... Timoshenko V. Yu. Localized infrared radiation-induced hyperthermia sensitized by laserablated silicon nanoparticles for phototherapy applications. *Applied Surface Science*. 2020;516: 14566. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145661>
- O'Farrell N., Houlton A., Horrocks B. R. Silicon nanoparticles: applications in cell biology and medicine. *International Journal of Nanomedicine*. 2006;1(4): 451–472. <https://doi.org/10.2147/nano.2006.1.4.451>
- Ahire J. H., Behray M., Webster C. A., ... Chao Y. Synthesis of carbohydrate capped silicon nanoparticles and their reduced cytotoxicity, in vivo toxicity, and cellular uptake. *Advanced Healthcare Materials*. 2015;4: 1877–1886. <https://doi.org/10.1002/adhm.201500298>
- Juère E., Kleitz F. On the nanopore confinement of therapeutic drugs into mesoporous silicamaterials and its implications. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018;270: 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.031>
- Osminkina L. A., Gongalsky M. B., Motuzuk A. V., Timoshenko V. Y., Kudryavtsev A. A. Silicon nanocrystals as photo- and sono-sensitizers for biomedical applications. *Applied Physics B*. 2011;105: 665–668. <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4562-8>
- Паринова Е. В., Антипов С. С., Беликов Е. А., ... Турищев С. Ю. Исследования био-наногибридного материала на основе бактериального ферритин-подобного белка Dps методами ПЭМ и РФЭС. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 265–272. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2532>
- Shchukarev A., Backman E., Watts S., Salenting S., Urban C. F., Ramstedt M. Applying Cryo-X-ray photoelectron spectroscopy to study the surface chemical composition of fungi and viruses. *Frontiers in Chemistry*. 2021;9: 666853. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.666853>
- Shaposhnik A. V., Shaposhnik D. A., Turishchev S. Yu., ... Morante J. R. Gas sensing properties of individual SnO<sub>2</sub> nanowires and SnO<sub>2</sub> sol-gel nanocomposites. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2019;10: 1380–1390. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.136>
- Koyuda D. A., Titova S. S., Tsurikova U. A., ... Turishchev S. Yu. Composition and electronic structure of porous silicon nanoparticles after oxidation under air- or freeze-drying conditions. *Materials Letters*. 2022;312: 131608. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131608>
- Osminkina L. A., Agafilushkina S. N., Kropotkina E. A., ... Gambaryan A. S. Antiviral adsorption activity of porous silicon nanoparticles against different pathogenic human viruses. *Bioactive Materials*. 2022;7: 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.06.001>
- Лебедев А. М., Меньшиков К. А., Назин В. Г., Станкевич В. Г., Цетлин М. Б., Чумаков Р. Г. Фотоэлектронный канал «НаноФЭС» Курчатовского Источника Синхротронного Излучения. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные*

исследования. 2021;10: 44-49. <https://doi.org/10.31857/S1028096021100125>

21. John F. Moulder *handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. John F. Moulder [et.al]. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division; 1992. 261 p.

22. Crist B. V. *Handbook of the elements and native oxide*. XPS International, Inc., 1999.

23. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 4.1*. Режим доступа: [www.srdata.nist.gov/xps](http://www.srdata.nist.gov/xps)

24. Gonchar K. A., Zubairova A. A., Schleusener A., Osminkina L. A., Sivakov V. Optical properties of silicon nanowires fabricated by environment-friendly chemistry. *Nanoscale Research Letters*. 2016;11(1): 357. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1568-5>

25. Georgobiani V. A., Gonchar K. A., Zvereva E. A., Osminkina, L. A. Porous silicon nanowire arrays for reversible optical gas sensing. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2018;215(1): 1700565. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700565>

### Информация об авторах

*Титова София Сергеевна*, лаборант-физик кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6860-401X>  
titova@phys.vsu.ru

*Осминкина Любовь Андреевна*, к. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник, физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7485-0495>  
osminkina@physics.msu.ru

*Какулия Юлия Сергеевна*, ведущий инженер кафедры общей физики, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0953-9024>  
kakuliia@phys.vsu.ru

*Чуvenкова Ольга Александровна*, к. ф.-м. н., старший научный сотрудник, совместная научно-образовательная лаборатория «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежского государственного университета и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5701-6909>  
chuvenkova@phys.vsu.ru

*Паринова Елена Владимировна*, к. ф.-м. н., научный сотрудник, совместная научно-образовательная лаборатория «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежского государственного университета и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2817-3547>  
parinova@phys.vsu.ru

*Рябцев Станислав Викторович*, д. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник, совместная научно-образовательная лаборатория «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежского государственного университета и Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7635-8162>  
ryabtsev@phys.vsu.ru

*Чумаков Ратибор Григорьевич*, к. ф.-м. н., старший научный сотрудник, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3737-5012>  
ratibor.chumakov@gmail.com

*Лебедев Алексей Михайлович*, к. ф.-м. н., старший научный сотрудник, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4436-6077>  
lebedev.alex.m@gmail.com

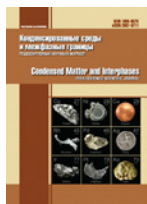
*Кудрявцев Андрей Александрович*, к. ф. м. н., ведущий научный сотрудник, Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН (Пущино, Российская Федерация).

centavr42@mail.ru

*Турищев Сергей Юрьевич*, д. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>  
tsu@phys.vsu.ru

*Поступила в редакцию 07.11.2022; одобрена после рецензирования 15.11.2022; принята к публикации 22.11.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.*



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.654.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10981>**Влияние плотности тока на структуру электролитических пен никеля и их каталитические свойства при получении водорода**

Т. С. Трофимова✉, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, Е. А. Мазурина

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Российская Федерация**Аннотация**

Изучено влияние плотности тока на закономерности процессов осаждения никелевых пен. Пористые пены никеля получали методом электрохимического осаждения в гальваностатическом режиме при плотностях тока 0.3, 0.6, 0.9 и 1.2 А·см<sup>-2</sup>. Полученные осадки представляли собой высокопористые структуры, хорошо сцепленные с материалом подложки. Характерной особенностью электролитических пен являлось наличие макро- и микропор.

Исследованы особенности формирования системы макропор. Установлено, что при низких скоростях выделения водорода происходит постепенное формирование пористой структуры, а при высоких – формирование структуры матрицы заканчивается в первые минуты электролиза. Показано, что логнормальное распределение может быть использовано для описания формирования водородного темплата как системы макропор электролитических пен никеля в широком диапазоне плотностей тока. Предложена методика оценки макропористости никелевых пен на основе данных о доле поверхности, занятой макропорами. На основе данных о массе и объеме электролитических пен рассчитана общая пористость осадков. Каталитическая активность полученных пористых электродов по отношению к реакции выделения водорода была проанализирована в растворе щелочи. В качестве критерия эффективности никелевых пен использовали величину деполяризации при плотности тока получения водорода 0.3 А·см<sup>-2</sup>. Величина деполяризации для полученных осадков изменяется в широком диапазоне от 170 до 400 мВ и в значительной степени зависит от условий синтеза пен и их толщины.

Установлено, что пены никеля, полученные при 1.2 А·см<sup>-2</sup>, проявляют наилучшие каталитические свойства благодаря их однородной структуре, характеризующейся наличием большого количества макропор равномерно распределенных по объему, что обеспечивает максимальный доступ реагирующих частиц к поверхности электрода.

**Ключевые слова:** пористость, никель, электроосаждение, каталитические свойства, деполяризация**Источник финансирования:** Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (FEUZ-2020-0037).**Для цитирования:** Трофимова Т. С., Останина Т. Н., Рудой В. М., Мазурина Е. А. Влияние плотности тока на структуру электролитических пен никеля и их каталитические свойства при получении водорода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 139–148. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10981>**For citation:** Trofimova T. S., Ostanina T. N., Rudoi V. M., Mazurina E. A. The effect of current density on the nickel electrolytic foams structure and their catalytic properties during hydrogen production. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 139–148. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10981>✉ Трофимова Тина-Тина Саулис Асули, e-mail: [t.s.kuloshvili@urfu.ru](mailto:t.s.kuloshvili@urfu.ru)

© Трофимова Т. С., Останина Т. Н., Рудой В. М., Мазурина Е. А., 2023





## 1. Введение

Электролиз воды – перспективный метод получения водорода благодаря достаточной простоте технологии и возможности внедрения «зеленых» технологий в данный процесс [1]. Тем не менее электролиз является достаточно энергозатратным процессом. Значительный вклад в потери энергии вносят перенапряжения реакции выделения водорода и выделения кислорода. Одним из способов повышения эффективности электродных процессов является использование электродов с развитой поверхностью. В этом случае применяются пористые электроды, которые обладают большой площадью поверхности, по сравнению с гладкими электродами. За счет большой доли активной поверхности достигается снижение истинной плотности тока, и, соответственно, перенапряжения.

Металлические пены представляют собой пористые электроды, которые обладают всеми необходимыми свойствами электрокаталитических электродов. Им присуща высокая пористость и большая площадь доступной поверхности, они механически прочные и обладают хорошей проводимостью. Синтез пористых металлических электродов осуществляют методом электрохимического осаждения на матрицу из пузырьков водорода [2–6]. Формирование пористой структуры происходит за счет кристаллизации металла вокруг пузырьков водорода при параллельном протекании реакций восстановления ионов металла и выделения водорода в условиях высоких плотностей тока. В этом случае часть поверхности электрода покрыта пузырьками газа, а металл кристаллизуется в форме разветвленных дендритов на свободных участках поверхности. Известно, что данный метод используют для получения пен никеля [7, 8], кобальта [9, 10], меди [11, 12], а также их сплавов [13–16].

Основное достоинство метода электрохимического осаждения заключается в возможности контроля структуры пен за счет изменения условий электролиза. Структура пен, в свою очередь, оказывает влияние на их каталитические свойства.

В литературе, как правило, представлено описание морфологических особенностей пористых осадков [3, 4, 7, 8, 10] и отсутствуют количественные закономерности, описывающие процесс формирования системы крупных пор и дендритного осадка металла между ними. В предыдущей статье [17] были предложены ос-

новные положения феноменологической модели, описывающей процесс формирования никелевых пен и позволяющей рассчитать изменение пористости пен в процессе электроосаждения. В основе модели лежат эмпирические закономерности, описывающие изменение во времени скорости роста осадка, выхода по току металла и доли внешней поверхности, занятой крупными порами. Представляет интерес проверить применимость предложенных ранее эмпирических уравнений для количественного описания процессов электроосаждения пен никеля в широком диапазоне плотностей тока для последующего прогнозирования условий синтеза пен с заданными свойствами.

Целью данной работы являлось исследование влияния плотности тока на закономерности процессов осаждения никелевых пен, формирование системы крупных пор и каталитические свойства осадков по отношению к реакции выделения водорода.

## 2. Экспериментальная часть

Пены никеля получали из хлоридного электролита [18], содержащего 0.2 М  $\text{NiCl}_2$  и 2 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH} = 3.2$ ) в гальваностатическом режиме при плотностях тока 0.3, 0.6, 0.9 и 1.2  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  в расчете на геометрическую поверхность электрода. Пены получали в течение 1, 2, 3, 4, 5, 10 и 15 минут при каждой плотности тока. В каждой точке проводили три параллельных опыта. Рабочий электрод представлял собой медную пластинку, на поверхность которой предварительно нанесли слой никеля толщиной 9 мкм из электролита Уоттса, содержащего 280  $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$   $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 50  $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$   $\text{NaCl}$ , 35  $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$   $\text{H}_3\text{BO}_3$  при плотности тока 0.015  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Площадь рабочей поверхности электрода с никелевым покрытием перед осаждением пены была равна 1  $\text{cm}^2$ . В качестве вспомогательного электрода использовали никелевую фольгу. Для осаждения пен и исследования их каталитических свойств использовали электрохимическую станцию Autolab PGSTAT 302N (Metrohm Autolab AG, Нидерланды). После осаждения образцы тщательно промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе. Образцы, полученные при плотностях тока 0.3, 0.6, 0.9 и 1.2  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , в работе обозначены 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni и 1.2Ni соответственно. Массу пен определяли взвешиванием на аналитических весах весы LA 310S (Sartorius, Германия) с точностью до 4-го знака. С учетом объема пен проводили расчет общей пористости.

Анализ морфологии поверхности осуществляли при помощи оптического микроскопа Olympus BX51 (Olympus, Япония) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan VEGA 4 (TESCAN, Чехия). Толщину никелевых осадков ( $h$ ) оценивали по фотоизображениям шлифа поперечного сечения электрода с осадком.

Оценку каталитической эффективности электродов по отношению к реакции выделения водорода проводили путем анализа катодных поляризационных кривых, полученных в растворе 1 М NaOH при скорости развертки потенциала  $3 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Рабочим электродом являлась полученная электролитическая пена, в качестве противоиэлектрода использовался графитовый стержень. Потенциал измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. На каждом электроде снимали не менее 3х кривых до получения воспроизводимых результатов. Все исследования проводили при температуре  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

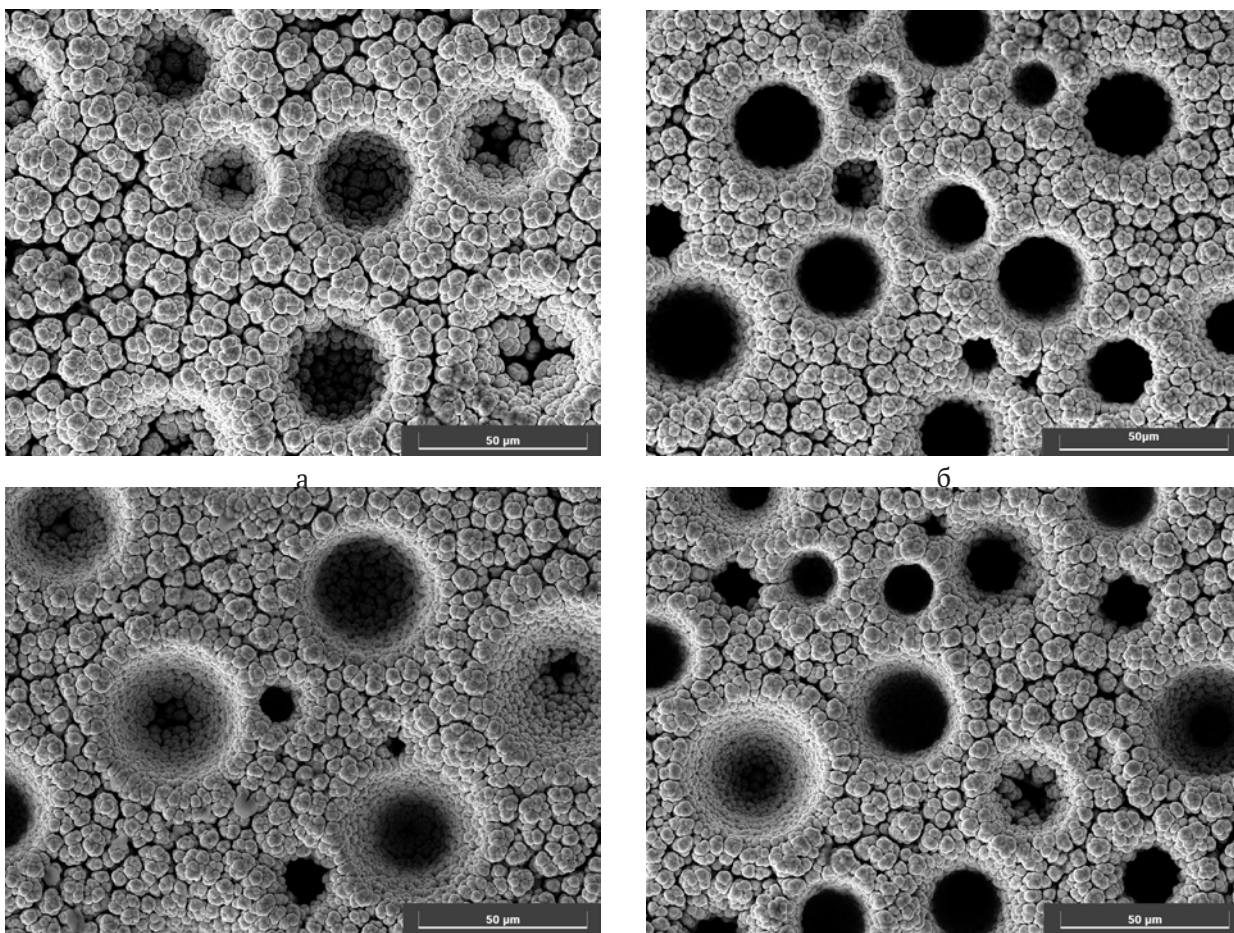
### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Морфология никелевых пен

Электролитические пены никеля характеризуются наличием макро- и микропор (рис. 1). Макропоры образуются в местах экранирования поверхности электрода пузырьками водорода и представляют собой, по большей части, сквозные каналы (рис. 1д), выходы которых на поверхность пен хорошо видны на микрофотографиях (рис. 1 а-г).

В исследованных условиях металл осаждается в форме разветвленных дендритов. Пространство между ветвями дендритов и между отдельными дендритами представляет собой разветвленную систему пустот, существенно меньших по размеру, чем макропоры, которую можно назвать микропористостью.

В течение 15 минут электролиза при всех плотностях тока толщина пен никеля ( $h$ ) от времени осаждения увеличивается по линейной



**Рис. 1.** СЭМ изображения внешней поверхности пен, полученных при  $i = 0.3$  (а),  $0.6$  (б),  $0.9$  (в) и  $1.2$  (г)  $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$ ;  $t = 10$  мин. Изображение макропоры на поперечном срезе пены (д)



зависимости (рис. 2). При этом скорость роста осадков ( $dh/dt$ ) повышается с ростом плотности тока (табл. 1).

**Таблица 1.** Влияние плотности тока на скорость удлинения и радиус вершин дендритов на поверхности никелевых пен

Плотность тока осаждения, А·см <sup>-2</sup>	$dh/dt$ , см/мин	$r_{tip}$ , мкм
0.3	$0.64 \cdot 10^{-3}$	5.35
0.6	$0.97 \cdot 10^{-3}$	3.50
0.9	$1.07 \cdot 10^{-3}$	3.38
1.2	$1.25 \cdot 10^{-3}$	2.73

Известно [19], что в условиях высоких диффузионных затруднений осаждение металла протекает на вершинах дендритов, расположенных на фронте роста осадка, и скорость удлинения ( $dh/dt$ ) (рис. 2) определяется предельной диффузионной плотностью тока сферической диффузии ( $i_{tip}$ ) [19]:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\vartheta_{Ni}}{zF} i_{tip} \tag{1}$$

$$i_{tip} = \frac{zFDC}{r_{tip}} \tag{2}$$

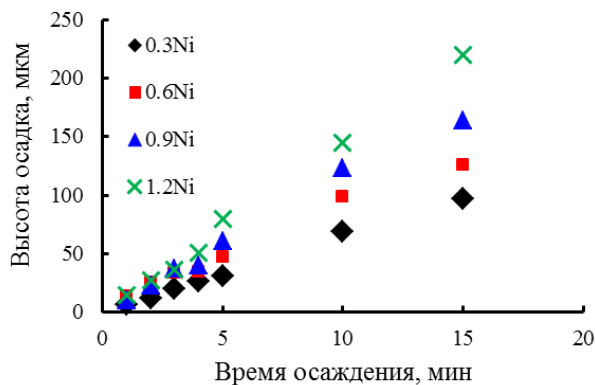
где  $\vartheta_{Ni}$  – мольный объем металла, м<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>,  $D$  – коэффициент диффузии ионов никеля, м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>,  $C$  – концентрация ионов никеля в растворе, моль·м<sup>-3</sup>,  $dh/dt$  – скорость удлинения дендритов, м·с<sup>-1</sup>.

По величине скорости роста осадка определяли радиус ветвей дендритов:

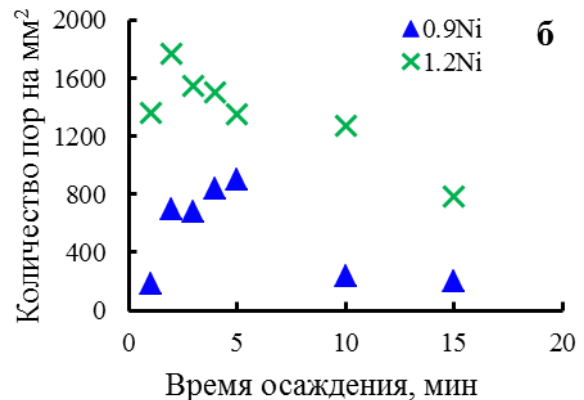
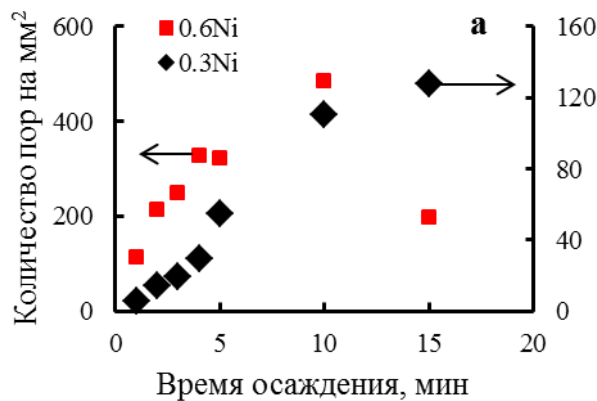
$$r_{tip} = \frac{DC \cdot \vartheta_{Me}}{dh/dt} \tag{3}$$

Как известно из литературы [19], постоянство скорости роста во время электролиза свидетельствует о формировании дендритного осадка, имеющего однородную структуру по всей толщине. Рассчитанные значения радиусов вершин уменьшаются с увеличением плотности тока (табл. 1) от 5.35 до 2.73 мкм, что, как будет показано ниже, влияет на микропористость пен.

По фото внешней поверхности никелевых пен, полученным с помощью оптического микроскопа Olympus BX51 (Olympus, Япония), определяли диаметр и количество макропор (рис. 3 и 4). Проводили анализ не менее трех образцов, полученных в одинаковых условиях, на каждом из которых выбирали не менее 5 участков. При увеличении плотности тока наблюдалось увеличение количества макропор на единице поверхности и уменьшение их среднего диаметра, что согласуется с литературными данными [7, 11, 20]. Подобные зависимости объясняются увеличени-

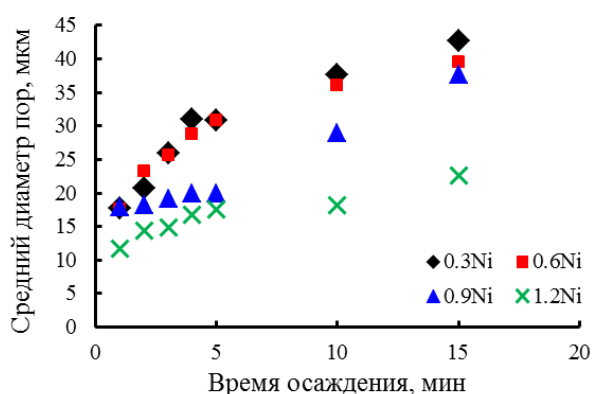


**Рис. 2.** Зависимость толщины пен никеля от времени осаждения при плотностях тока 0.3, 0.6, 0.9, и 1.2 А·см<sup>-2</sup>



**Рис. 3.** Изменение количества макропор на образцах, полученных при 0.3 and 0.6 А·см<sup>-2</sup> (а), 0.9 и 1.2 А·см<sup>-2</sup> (б)





**Рис. 4.** Изменение среднего диаметра макропор для образцов, полученных при 0.3, 0.6, 0.9 и 1.2 А·см<sup>-2</sup>

ем скорости выделения водорода и, соответственно, уменьшением времени нахождения пузырька на поверхности осадка.

При плотностях тока 0.3 и 0.6 А·см<sup>-2</sup> в течение 10 минут наблюдается увеличение количества крупных пор до 400 мм<sup>-2</sup> (рис. 3а), что свидетельствует о постепенном формировании пористой структуры. При увеличении плотности тока до 1.2 А·см<sup>-2</sup> формирование структуры темплат (образование более 1600 мм<sup>-2</sup> макропор) заканчивается в первые 2 минуты электролиза, затем в течение 10 минут количество макропор уменьшается, но остается очень высоким (рис. 3б и 4). Похожая картина наблюдается для образцов 0.9Ni, но в течение 5 минут. При дальнейшем электролизе происходит значительное уменьшение количества пор и увеличение их размеров.

Различие в динамике формирования структуры макропор связано с интенсивностью выделения водорода. При небольших скоростях выделения водорода пузырьки газа задерживаются на поверхности электрода достаточное для их коалесценции время, поэтому для малых плотностей тока наблюдалась зависимость количества пор и их размеров от времени осаждения. При высоких скоростях выделения водорода пузырьки быстро достигают критического диаметра и сразу отрываются с поверхности, следовательно, структура пен более стабильна и меньше меняется во времени.

### 3.2. Определение пористости

При использовании металлических пен в качестве электродов имеет значение толщина пористого слоя и доля поверхности, участвующая в электрохимическом процессе. Поскольку скорость осаждения существенно зависит от плот-

ности тока, важно выявить, как меняются структурные свойства не от времени осаждения, а по толщине пен.

Для осадков, полученных за разное время и имеющих разную толщину, была рассчитана доля поверхности, занятая макропорами  $\theta_{\text{macro}}$  [17, 21]. Для этого на поверхности электрода с осадком выделяли несколько участков ( $K$ ) с одинаковой площадью ( $s$ ), на каждом из которых определяли общее количество пор ( $N_k$ ) и диаметр каждой макропоры ( $d_{jk}$ ). Долю внешней поверхности осадка, занятую макропорами оценивали следующим образом:

$$\theta_{\text{macro}}(h) = \frac{\sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^{N_k} \pi \frac{d_{jk}^2}{4}}{K \cdot s} \quad (4)$$

Согласно экспериментальным данным, представленным на рис. 5, зависимость  $\theta_{\text{macro}}(h)$  имеет максимум, что хорошо согласуется с данными об изменении количества и диаметра макропор от времени (рис. 3 и 4). Увеличение доли поверхности, занятой макропорами, связано с увеличением количества макропор и их диаметра, а уменьшение  $\theta_{\text{macro}}$  происходит из-за слияния макропор.

Процесс возникновения макропор является стохастическим, поэтому для аппроксимации зависимости доли крупных пор от толщины осадка было использовано логнормальное распределение [22]:

$$\theta_{\text{macro}}(H) = \frac{a}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{1}{H} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(\ln(H) - \mu)^2\right] \quad (5)$$

Здесь  $\sigma$  и  $\mu$  – параметры распределения,  $a$  – масштабный множитель. Аргумент функций  $H = h/h_{\text{st}}$  является безразмерным, так как значение толщины осадка делят на единицу измерения  $h_{\text{st}} = 1$  мкм. Расчет значений  $\sigma, \mu, a$  проводили методом минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных данных  $\theta_{\text{macro}}$  от рассчитанных по уравнению (5) [21]. Значения найденных коэффициентов представлены в табл. 2.

Как следует из приведенных в табл. 2 данных, параметры распределения ( $\sigma$  и  $\mu$ ) для всех пористых осадков близки по порядку величины и закономерно изменяются с увеличением плотности тока. Физический смысл параметров пока неясен, но важно, что логнормальное распределение хорошо описывает изменение доли поверхности, занятой макропорами, в широком диапазоне плотностей токов. Это указывает на

**Таблица 2.** Значения эмпирических коэффициентов уравнения 10 и коэффициента детерминации

Осадок	Коэффициенты и $R^2$			
	$a$	$\sigma$	$\mu$	$R^2$
0.3 Ni	72.24	0.81	5.50	0.994
0.6 Ni	73.00	0.87	5.10	0.995
0.9 Ni	87.26	0.91	5.09	0.996
1.2 Ni	99.22	1.00	5.09	0.990

сходство механизмов образования макропор, а также неизменность этого механизма при увеличении плотности тока осаждения пен. Хорошая сходимостъ экспериментальных значений доли макропор (рис. 5) со значениями, рассчитанными по аппроксимирующему уравнению 5, свидетельствует о стохастической природе процесса формирования системы макропор.

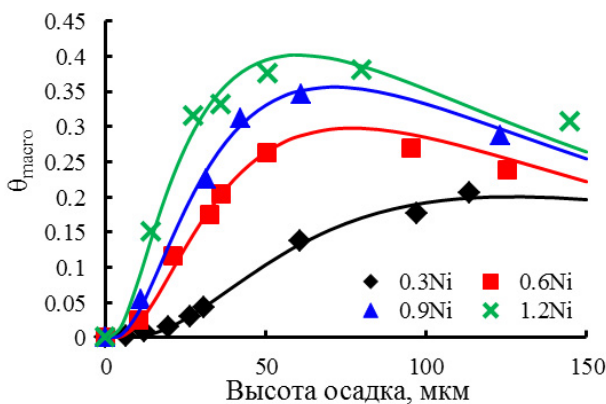
Общую пористость определяли с учетом массы ( $m_{Ni}$ ) и объема пористого осадка ( $V_{dep}$ ):

$$\beta_{\Sigma} = \frac{V_{pore}}{V_{dep}} = 1 - \frac{m_{Ni}}{\rho_{Ni} \cdot V_{dep}}, \tag{6}$$

где  $V_{dep}$  – габаритный объем осадка,  $\rho_{Ni}$  – плотность никеля.  $V_{dep} = S_{geom} \cdot h$ ,  $S_{geom}$  – геометрическая площадь поверхности осадка,  $cm^2$ ;  $V_{pore}$  – объем всех пор в осадке. Значения общей пористости для осадков разной толщины представлены в табл. 3.

Макропористость представляет собой отношение объема крупных пор  $V_{macro}$  к объему осадка  $V_{dep}$ :

$$\beta_{macro} = \frac{V_{macro}}{V_{dep}}. \tag{7}$$



**Рис. 5.** Изменение доли поверхности, занятой макропорами, по высоте осадка при  $i = 0.3, 0.6, 0.9$  и  $1.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Маркеры – экспериментальные значения, линии – аппроксимация по уравнению (5)

Объем пор представляет собой произведение площади поперечного сечения макропор на фронте роста осадка ( $S_{macro}$ ) на их глубину. Как видно на микрофотографии (рис. 1д), макропоры являются сквозными, поэтому за среднюю глубину пор принимали толщину слоя осадка ( $h$ ):

$$V_{macro} = S_{macro} \cdot h. \tag{8}$$

Диаметр макропор меняется по толщине осадка. При этом изменяется пористость осадка. Поэтому  $V_{macro}$  для осадков разной толщины определяли по экспериментальным значениям  $S_{macro,i} = \theta_{macro,i} \cdot S_{geom}$  с помощью численного интегрирования зависимости площади макропор от толщины пены по уравнению:

$$V_{macro} = \sum_{i=1}^M \left[ \frac{(S_{macro,i} + S_{macro,i+1}) \cdot (h_{i+1} - h_i)}{2} \right] \tag{9}$$

здесь  $h_i$  – толщина  $i$ -го осадка, мкм;  $i = 0..M$  – номер образца пены,  $M$  – количество образцов осадков различной толщины, полученных за разное время электролиза. При  $i = 0$  время электролиза равно 0, соответственно,  $h_i = 0$  и  $S_{macro,i} = 0$ .

Макропористость, как долю макропор в объеме осадка, определяли:

$$\beta_{macro} = \frac{V_{macro}}{S_{geom} \cdot h}. \tag{10}$$

Значения макропористости для никелевых пен разной толщины, рассчитанные на основе экспериментальных данных, представлены маркерами на рис. 6 и в табл. 3. Макропористость существенно увеличивается с ростом плотности тока осаждения пен.

С учетом найденных коэффициентов  $a, \sigma$  и  $\mu$  (табл. 2) было проведено численное интегрирование логнормальных зависимостей  $\theta_{macro}(H)$ , что позволило рассчитать объем крупных пор при любой толщине осадка:

**Таблица 3.** Значения общей, макро- и микропористости для электролитических пен, полученных при плотностях тока 0.3, 0.6, 0.9 и 1.2 А·см<sup>-2</sup> в течение 15 минут

Осадок	$\beta_{\Sigma}, \%$	$\beta_{macro}, \%$	$\beta_{micro}, \%$
0.3 Ni	62.9	9.1	53.8
0.6 Ni	49.2	19.4	29.9
0.9 Ni	47.3	26.6	20.7
1.2 Ni	41.6	31.1	10.5

$$V_{macro} = \int_0^h S_{macro}(h) dh = \int_0^h S_{geom} \cdot \theta_{macro}(h) dh \quad (11)$$

И с учетом уравнения (10) макропористость:

$$\beta_{macro} = \frac{1}{h} \int_0^h \theta_{macro}(h) dh \quad (12)$$

Как видно на рис. 6, расчетные кривые хорошо соотносятся со значениями  $\beta_{macro}$ , полученными по экспериментальным данным, что указывает на применимость уравнения 5 для описания процесса формирования пористой структуры никелевых пен.

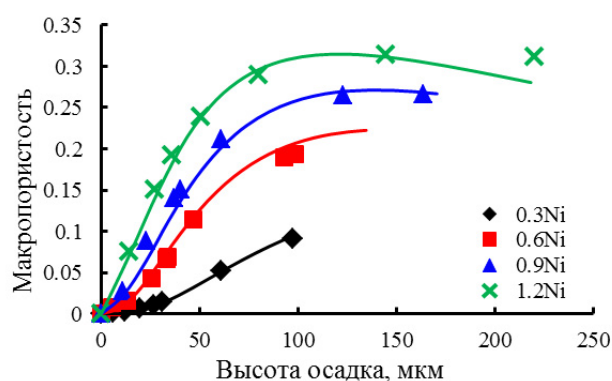
Стоит отметить, что общая пористость пен значительно выше макропористости, которая обусловлена только наличием каналов выделения пузырьков водорода. Общая пористость включает в себя также и микропористость. Определить форму и размер микропустот не представляется возможным, однако возможно оценить их долю, микропористость. Микропористость рассчитывали, как разницу общей пористости и макропористости осадков  $\beta_{micro} = \beta_{\Sigma} - \beta_{macro}$ .

Результаты расчетов общей пористости, макропористости и микропористости для пен, полученных при разных плотностях тока в течение 15 минут электролиза, представлены в табл. 3. Видно, что общая пористость пен постепенно снижается с ростом плотности тока осаждения. При этом существенно возрастает доля макропор и их вклад в общую пористость, и уменьшается микропористость. Последнее связано с увеличением количества ветвей дендритов на поверхности пены между крупными порами, что приводит к их более компактному расположению. Данный вывод подтверждается анализом микрофотографий образцов с помощью СЭМ (рис. 1). Совокупность макро- и микропористости обеспечивает высокую эффективность никелевых пен в качестве электродных материалов.

### 3.3. Оценка каталитических свойств

Для оценки каталитических свойств никелевых пен по отношению к реакции выделения водорода снимали катодные поляризационные кривые в растворе 1 М NaOH. Поляризационные кривые, полученные на пористых осадках, были смещены в область более положительных потенциалов по сравнению с гладким никелевым электродом.

В качестве критерия каталитических свойств определяли величину деполяризации, представ-



**Рис. 6.** Изменение макропористости по высоте осадка при  $i = 0.3, 0.6, 0.9$  и  $1.2 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ . Маркеры – экспериментальные значения, линии – расчет по уравнению 12

ляющую собой разницу потенциалов пористого ( $E_{dep}$ ) и гладкого никелевого электрода ( $E_{sm}$ ):  $\Delta E = E_{dep} - E_{sm}$  при плотности тока  $i = 0.3 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ . Данную плотность тока используют при электролизе воды в щелочных электролизерах [23].

Как видно из рис. 7, деполяризация процесса выделения водорода меняется в диапазоне от 170 до 400 мВ в зависимости от режима получения пен и их толщины. Каталитические свойства образцов 0.3Ni и 0.6Ni сильно зависят от толщины осадка (рис. 7а). Данный факт можно объяснить неоднородностью структуры пен по толщине: количество пор и их размеры меняются в достаточно широких пределах, что сказывается на величине поверхности, доступной для реакции выделения водорода. Как было показано выше, образцы 0.9Ni и 1.2Ni характеризуются наличием регулярной структуры пор, мало меняющейся по толщине. За счет этого их каталитические свойства достаточно стабильны и не зависят от толщины осадка. В целом хорошие каталитические свойства образцов 0.9Ni и 1.2Ni можно объяснить высокой макропористостью, которая делает доступной большую часть поверхности электрода для реакции РВВ.

### 4. Заключение

Показано, что в течение 15 минут электролиза скорость роста никелевых пен остается постоянной и увеличивается с повышением плотности тока.

Установлено, что при низких плотностях тока происходит постепенное формирование пористой структуры, что приводит к неоднородности размеров и количества пор по толщине осадка. В то же время при высоких плотностях тока



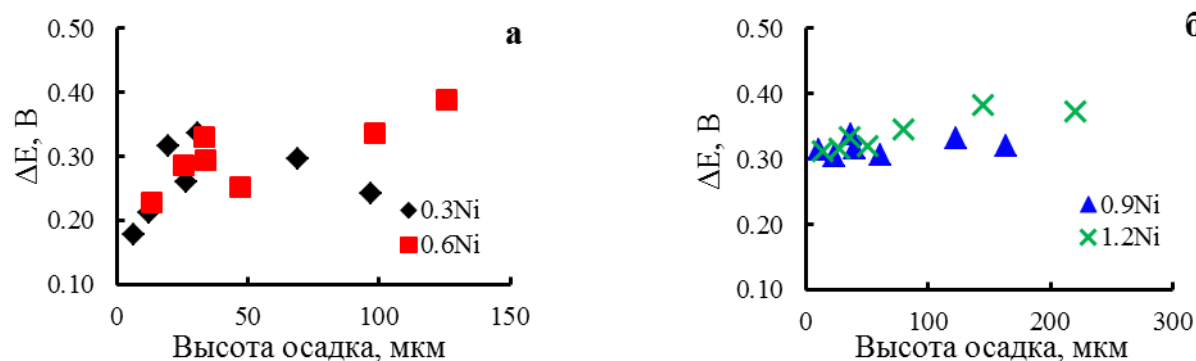


Рис. 7. Зависимость депольаризации реакции выделения водорода в растворе 1 М NaOH при  $i = 0.3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  от толщины пен 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni и 1.2Ni

формирование структуры темплата заканчивается в первые минуты электролиза, после этого доля поверхности, занятой макропорами, остается высокой.

Показано, что логнормальное распределение применимо для описания процессов формирования водородного темплата, как системы макропор никелевых пен, в широком диапазоне плотностей тока.

Макропористость осадков увеличивается, а общая пористость и доля микропор уменьшаются при изменении плотности тока осаждения от 0.3 до 1.2  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , что способствует повышению каталитических свойств осадков.

Каталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода в растворе щелочи для осадков, полученных при плотностях тока 0.9 и 1.2  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , остаются высокими при любой толщине пен, что связано с образованием более однородной пористой структуры осадков с большим количеством крупных пор малого диаметра.

#### 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. Li X., Zhao L., Yu J., Liu X., Zhang X., Liu H., Zhou W. Water splitting: from electrode to green energy system. *Nano-Micro Letters*. 2020;12: 131. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00469-3>

2. Herraiz-Cardona I., Ortega E., Varzquez-Gomez L., Perrez-Herranz V. Double-template fabrication of three-dimensional porous nickel electrodes for hydrogen evolution reaction. *International journal of hydrogen energy*. 2012;37(3): 2147 – 2156. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.155>

3. Siwek K. I., Eugenio S., Santos D. M. F., Silva M. T., Montemor M. F. 3D nickel foams with controlled morphologies for hydrogen evolution reaction in highly alkaline media. *International journal of hydrogen energy*. 2019;44(3): 1701–1709. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.070>

4. Swain N., Mitra A., Saravanakumar B., Balasingam S. K., Mohanty S., Nayak S. K., Ramadoss A., Construction of three-dimensional  $\text{MnO}_2/\text{Ni}$  network as an efficient electrode material for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2020;342: 136041. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136041>

5. Shi Y., Zhang L., Zhang Y., Li J., Fu Q., Zhu X., Liao Q. Construction of a hierarchical porous surface composite electrode by dynamic hydrogen bubble template electrodeposition for ultrahigh-performance thermally regenerative ammonia-based batteries. *Chemical Engineering Journal*. 2021;423: 130339. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130339>

6. Qiu, H., Tang, T., Asif, M., Huang, X., Hou, Y. 3D porous Cu current collectors derived by hydrogen bubble dynamic template for enhanced Li metal anode performance. *Advanced Functional Materials*. 2019;29: 1808468. <https://doi.org/10.1002/adfm.201808468>

7. Yu X., Yuan Z. The structure evolution mechanism of Ni films depending on hydrogen evolution property during electrodeposition process. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2019;50: 587–594. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01512-4>

8. Sengupta S., Patra A., Jena S., Das K., Das S. A study on the effect of electrodeposition parameters on the morphology of porous nickel electrodeposits.

*Metallurgical and Materials Transactions A*. 2018;49: 920–937. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4452-8>

9. González-Buch C., Herraiz-Cardona I., Ortega E., Garcha-Antyn J., Páez-Herranz V. Synthesis and characterization of macroporous Ni, Co and Ni–Co electrocatalytic deposits for hydrogen evolution reaction in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38(25): 10157–10169. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.016>

10. Vainoris M., Tsyntaru N., Cesiulis H. Modified electrodeposited cobalt foam coatings as sensors for detection of free chlorine in water. *Coatings*. 2019;9: 306. <https://doi.org/10.3390/coatings9050306>

11. Zhang H., Ye Y., Shen R., Ru Ch., Hu Y. Effect of bubble behavior on the morphology of foamed porous copper prepared via electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013;160: D441. <https://doi.org/10.1149/2.019310jes>

12. Cui L., Hu L., Shen Q., Liu X., Jia H., Xue J. Three-dimensional porous Cu<sub>2</sub>O with dendrite for efficient photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> under visible light. *Applied Surface Science*. 2022;581: 152343. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152343>

13. Teng X., Wang J., Ji L., Liu Y., Zhang C., Chen Z. Fabrication of three-dimensional multiscale porous alloy foams at a planar substrate for efficient water splitting. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019;7(5): 5412–5419. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06452>

14. Eugénio S., Demirci U. B., Silva T. M., Carmezim M. J., Montemor M. F. Copper-cobalt foams as active and stable catalysts for hydrogen release by hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41(20): 8438–8448. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.122>

15. Swain N., Saravanakumar B., Mohanty S., Ramadoss A., Engineering of thermally converted 3D-NiOCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ni//3D-γ-Fe<sub>4</sub>NC@Ni/SS porous electrodes for high-performance supercapatteries. *Electrochimica Acta*. 2022;412: 140076. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140076>

16. Mirzaee M., Dehghanian Ch. Nanostructured Ni-Cu foam electrodeposited on a copper substrate applied as supercapacitor electrode. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2018;24: 325–336. <https://doi.org/10.12776/ams.v24i4.1138>

17. Trofimova T. S., Ostanina T. N., Nikitin V. S., Rudoi V. M., Ostanin N. I., Trofimov A. A. Modeling of the porous nickel deposits formation and assessing the effect of their thickness on the catalytic properties toward the hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021;46: 16857–16867. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.093>

18. Marozzi C. A., Chialvo A. C. Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes.

*Electrochimica Acta*. 2000;45: 2111–2120. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00422-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00422-3)

19. Diggle J. W., Despic A. R., Bockris J. O. The mechanism of the dendritic electrocrystallization of zinc. *Journal of The Electrochemical Society*. 1969;116: 1503. <https://doi.org/10.1149/1.2411588>

20. Eugénio S., Silva T. M., Carmezim M. J., Duarte R. G., Montemor M. Electrodeposition and characterization of nickel-copper metallic foams for application as electrodes for supercapacitors. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2014;44: 455–65. <https://doi.org/10.1007/s10800-013-0646-y>

21. Трофимова Т. С., Даринцева А. Б., Останина Т. Н., Рудой В. М., Ильина И. Е. Влияние структуры и морфологии пористых осадков на основе никеля на их электрокаталитические свойства при получении водорода. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021;(4): 57–67. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-57-67>

22. Eadie W. T., Dryard D., James F. E., Roos M., Sadoulet B. *Statistical methods in experimental physics*. North-Holland, Amsterdam; 1971. 296 p.

23. Bernäcker C. I., Rauscher T., Büttner T., Kieback B., Röntzsch L. A Powder metallurgy route to produce raney-nickel electrodes for alkaline water electrolysis. *Journal of The Electrochemical Society*. 2019;166(6): F357–F363. <https://doi.org/10.1149/2.0851904jes>

## Информация об авторах

Трофимова Тина-Тина Саулис Асули, м. н. с. научной лаборатории электрохимических устройств и материалов, химико-технологический институт, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Екатеринбург, Россия).

<https://orcid.org/0000-0002-4135-8856>  
t.s.kuloshvili@urfu.ru

Останина Татьяна Николаевна, д. х. н., профессор кафедры технологии электрохимических производств, химико-технологический институт, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (Екатеринбург, Россия).

<https://orcid.org/0000-0002-6149-7204>  
t.n.ostanina@urfu.ru

Рудой Валентин Михайлович, д. х. н., профессор кафедры технологии электрохимических производств, химико-технологический институт, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (Екатеринбург, Россия).

<https://orcid.org/0000-0002-8055-8148>  
v.m.rudoi@urfu.ru

*Мазурина Елизавета Андреевна*, магистрант кафедры технологии электрохимических производств, химико-технологический институт, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Екатеринбург, Россия).

<https://orcid.org/0000-0001-5507-0311>  
maz\_liza@mail.ru

*Поступила в редакцию 26.07.2022; одобрена после рецензирования 22.09.2022; принята к публикации 15.10.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.*





# Конденсированные среды и межфазные границы

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

## Кафедре общей и неорганической химии Воронежского государственного университета – 90 лет

Кафедра общей и неорганической химии была образована в 1932 году. Возглавил ее доцент А. П. Бунтин, ставший впоследствии ректором Томского государственного университета. С 1932 по 1964 год руководил кафедрой профессор А. П. Палкин – ученик выдающегося русского ученого академика Н. С. Курнакова, создателя физико-химического анализа и основоположника крупнейшей в СССР школы химиков – неоргаников.

Мирная деятельность кафедры была прервана войной. Многие сотрудники и студенты ушли на фронт. Перестраивалась научная и учебная работа. В меру своих сил и возможностей оставшийся коллектив развернул работу в помощь фронту. Большая ответственность легла на плечи доцента кафедры Н. И. Глистенко, возглавлявшего университет (ректор ВГУ с 1941 по 1945 г.), и на заведующего кафедрой профессора А. П. Палкина, ставшего в 1939 г. деканом химического факультета.

С 1962 года кафедра неоднократно реорганизовывалась. На ее базе была создана первая в стране кафедра химии полупроводников, возглавил которую доцент Я. А. Угай (впоследствии – профессор, доктор химических наук, Заслуженный деятель науки РФ, Лауреат Госу-

дарственной премии СССР, Почетный гражданин города Воронежа). В 1964 г. после кончины А. Н. Палкина на недолгий период кафедру возглавил бывший ректор ВГУ Н. И. Глистенко. В 1966 г. решением Ученого совета факультета кафедры неорганической химии и химии полупроводников объединяются в одну – кафедру неорганической химии, возглавил которую профессор Я. А. Угай. В 1970 г. эта кафедра была реорганизована в кафедру общей и неорганической химии. Основным ее научным направлением становится полупроводниковое материаловедение, которое неразрывно связано с микроэлектроникой.

Последнее время подготовкой специалистов на кафедре неорганического профиля руководили Заслуженный работник высшей школы профессор Е. Г. Гончаров (ровесник химического факультета ВГУ. Ему 17 апреля 2023 года исполнится 90 лет), Почетные работники высшего профессионального образования РФ профессора И. Я. Миттова и В. Н. Семенов. Следует отметить, что профессор кафедры общей и неорганической химии Заслуженный работник высшей школы Ю. П. Афиногенов являлся деканом химического факультета в течение 33 лет.

*Редакция журнала «Конденсированные среды и межфазные границы»*





# Конденсированные среды и межфазные границы

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

## Профессору Евгению Григорьевичу Гончарову 90 лет



Е. Г. Гончаров родился 17 апреля 1933 года. После окончания школы учился в Воронежском государственном университете на химическом факультете и был направлен по распределению в 1955 году в конструкторское бюро химавтоматики (КБХА), где прошел путь в течение восьми лет от инженера до начальника центральной заводской лаборатории и заместителя главного металлурга. Он участвовал в создании жидкостных реактивных двигателей для ракет, позволяющих запустить первые пилотируемые корабли.

Производственную деятельность в этот период времени Евгений Григорьевич успешно сочетает с научной работой в области химии полупроводников, обучаясь в заочной аспирантуре при кафедре неорганической химии ВГУ.

В начале шестидесятых годов Е. Г. Гончаров руководил лабораторией мощных транзисторов в ЦКБ Воронежского завода полупроводниковых

приборов, занимаясь проблемой создания и внедрения в производство нового поколения полупроводниковых материалов.

С 1965 года и до ухода на пенсию (2019 год) он непрерывно работал на химическом факультете ВГУ. В 1967 году Евгений Григорьевич защитил кандидатскую, в 1990 году – докторскую диссертацию в области полупроводникового материаловедения, а в 1991 году ему было присвоено звание профессора. С 1990 г. по 2011 г. он возглавлял кафедру общей и неорганической химии ВГУ.

Все эти годы основные научные интересы Е. Г. Гончарова были сконцентрированы в области химии твердого тела – исследовании механизма синтеза и дефектообразования в полупроводниковых химических соединениях и твердых растворах на их основе.

Научные результаты представлены в трех монографиях «Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом», «Полупроводниковые фосфиды и арсениды кремния и германия», «Твердые растворы в тройных системах с участием элементов пятой группы» и в более 400 научных статьях. Под его руководством подготовлено около 20 кандидатов химических наук.

В последние годы основываясь на большом педагогическом опыте, Е. Г. Гончаров с соавторами издал ряд учебных пособий, многие из которых получили грифы Минвуза или УМО по классическому университетскому образованию: «Фазовые диаграммы многокомпонентных систем» (гриф Минвуза, 2005 г.), «Строение вещества и химическая связь в курсе неорганической химии» (гриф УМО, 2008 г.), «Общая химия. Избранные главы» (гриф УМО, 2010 г.), «Теоретические основы неорганической химии» (гриф УМО, 2014 г.), «Краткий курс теоретической неорганической химии» (гриф УМО, 2017 г.).

Е. Г. Гончаров был членом двух диссертационных советов по химическим наукам, входил в состав редколлегии журналов «Конденсированные среды и межфазные границы»,



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

«Вестник ВГУ» (серия Химия. Биология. Фармация), являлся членом Национального комитета России по термическому анализу и калориметрии РАН.

В 1999 году за плодотворную учебную и научную работу, подготовку научно-педагогических кадров Евгению Григорьевичу было присвоено звание «Заслуженный работник высшей школы РФ».

Евгений Григорьевич не только прекрасный ученый и педагог, он великолепно разбирается в литературе, спорте, музыке сам отлично играет на фортепиано. Вся его трудовая и творческая жизнь описана им в книгах воспоминаний «Мой путь в университет» (2014 г.) и «Острова памяти» (2021 г.).

Желаем ровеснику факультета дорогому Евгению Григорьевичу Гончарову крепкого здоровья и никогда не терять связь с химфаком.

*Коллектив кафедры общей и неорганической химии и редколлегия журнала*





# Конденсированные среды и межфазные границы

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

## Вспоминаем профессора Валентина Захаровича Анохина (1937–1991 гг.)

Валентин Захарович Анохин родился 7 октября 1937 г. в городе Ливны. Он учился в средней школе г. Гродно (БССР), которую окончил с золотой медалью в 1954 г. В том же году он поступил на химический факультет Воронежского государственного университета; после его окончания в 1959 г. В. З. Анохин был распределен в конструкторское бюро строившегося тогда завода «Электроника», где в течение трех лет проработал в должности инженера БТИ этого предприятия.

В 1962 г. он поступил в аспирантуру ВГУ, а затем был принят на должность ассистента кафедры общей и неорганической химии. В 1968 г. В. З. Анохин защитил диссертацию на соискание степени кандидата химических наук и продолжил работу на кафедре в качестве доцента. В 1988 г. Валентин Захарович в МГУ защитил докторскую диссертацию на тему «Кинетика и механизм термического окисления кремния», а в 1990 г. ему было присвоено ученое звание профессора кафедры общей и неорганической химии. В этой должности он и проработал до своего ухода из жизни в августе 1991 г.

За время работы в ВГУ В. З. Анохиным опубликовано свыше 150 научных работ, издана монография «Термическое окисление кремния». Он входил в состав творческой группы, принимавшей участие в написании нескольких глав в учебниках Я. А. Угая «Общая химия» и «Неорганическая химия», допущенных Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве первых учебников для студентов университетов, обучающихся по специальности «Химия».

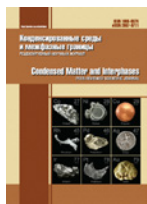
Валентин Захарович Анохин внес существенный вклад в развитие научных направлений, связанных с кинетикой процессов взаимодействия на поверхности полупроводниковых материалов, а также процессов синтеза и исследования свойств бинарных и тройных полупроводниковых соединений. Его талант проявлялся в форме столь бурной творческой активности, что Валентина Захаровича его коллеги вполне заслуженно называли «генератором идей».



В. З. Анохин был исключительно творческим человеком не только в научной деятельности, он вел и активную общественную работу. Ещё будучи студентом, Валентин Захарович стал одним из создателей Театра миниатюр химфака, и до последних лет своей жизни он писал для этого коллектива тексты миниатюр и спектаклей. За активное участие в художественной самодеятельности и руководство работой творческих коллективов химфака он неоднократно награждался Почетными грамотами, ему объявлялись благодарности ректора.

В. З. Анохин пользовался большим уважением среди коллег, а студенты считали его одним из лучших преподавателей химфака. За свою активную жизненную позицию он избирался секретарем партбюро химфака, а также членом месткома и профкома ВГУ. Его коллеги и соратники, отмечая в эти дни 85-летие Валентина Захаровича Анохина, сходятся во мнении, что он прожил короткую, но очень яркую и насыщенную жизнь, оставив свой неизгладимый след в истории химического факультета и университета.





## Правила для авторов – редакция 2023 года

Статьи представляются в текстовом редакторе **Microsoft Word 2003** версии.

**Шрифт** набора – Times New Roman (не рекомендуется использовать другие шрифты, кроме шрифта Symbol), размер шрифта – 12 кегль, обычный, межстрочный интервал – 1.5, отступ – 1.25 см. Десятичные дроби (0.1; 0.9; 2.3) необходимо писать через точку

Научная статья / Обзорная статья (*оставить тип своей рукописи*)

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/000>

## Моделирование взаимодействия диффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта (заголовки и подзаголовки – равнение по левому краю)

Н. Н. Афонин<sup>\*1</sup>, В. А. Логачева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный педагогический университет,  
ул. Ленина, 86, Воронеж 394043, Российская Федерация

(официальное название без сокращений и адрес с сайта организации)

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет,

Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

### Аннотация

(на русском языке)

Рекомендуемый объем аннотации – 200–250 слов. В ней должны быть четко обозначены следующие составные части:

**Цель статьи:** актуальность, формулировка научной проблемы, цель статьи.

**Экспериментальная часть:** даются сведения об объекте, конкретных методах исследования.

**Выводы:** излагается краткая формулировка результатов исследования, основные положения, практическая и научная ценность.

**Ключевые слова:** должны отражать основные положения, результаты, терминологию научного исследования. Рекомендуемое количество ключевых слов – 5–10 без точки в конце предложения.

**Источник финансирования:** исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24128.

**Благодарности:** исследования методами порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института.

(в этом разделе указывают организации, оказавшие финансовую поддержку, и людей, помогавших автору подготовить настоящую статью)

**Для цитирования:** Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодействия диффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/0000>

**For citation:** Afonin N. N., Logacheva V. A. Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/0000>

\*Афонин Николай Николаевич, e-mail: [nafonin@vspu.ac.ru](mailto:nafonin@vspu.ac.ru) (автор, ответственный за переписку)

© Афонин Н. Н., Логачева В. А., 2023

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/0000>

## Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt

(первое слово заглавия статьи приводят с прописной буквы, остальные слова – со строчной буквы, кроме собственных имён, общепринятых аббревиатур и т. п.)

N. N. Afonin<sup>1</sup>✉, V. A. Logacheva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State Pedagogical University,  
86 ul. Lenina, Voronezh 394043, Russian Federation  
(адрес берется с английского сайта организации)

<sup>2</sup>Voronezh State University,  
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

### Abstract

(переводится на английский язык текст аннотации)

### Purpose:

### Experimental:

### Conclusions:

**Keywords:** Modelling, Interdiffusion reaction, Kirkendall effect, Interphases, Polycrystalline Films, Complex oxides

**Funding:** This work was funded by RFBR according to the research project No. 18–29–24128.

**Acknowledgments:** The DTATGA, XRD and SEM studies were performed on the equipment of the Engineering Center of Saint Petersburg State Institute of Technology.

**For citation:** Afonin N. N., Logacheva V. A. Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/0000>

**Для цитирования:** Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/0000>

✉ Nikolay N. Afonin, [nafonin@vspu.ac.ru](mailto:nafonin@vspu.ac.ru)

© Afonin N. N., Logacheva V. A., 2023

The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

## ОСНОВНОЙ ТЕКСТ СТАТЬИ

(статьи журнала структурированы по схеме IMRAD)

В 2022 году все статьи будут переводиться на английский язык, требования к русскоязычной версии статьи, отдаваемой в перевод:

1. Автор должен снабжать статью глоссарием, охватывающим все научные термины для нее.
2. Избегать длинных предложений (4 и более строк).
3. Избегать сложносочиненных предложений.
4. Избегать последовательные обороты в родительном падеже (не более 3х в одном предложении).
5. Избегать большое количество причастных и деепричастных оборотов (в одном предложении их не должно быть более 2х).
6. Автор должен сообщить свой e-mail и сотовый телефон, чтобы переводчик смог связаться с ним для консультации по непонятным частям текста.

### 1. Введение

(1–2 стр.) – постановка научной проблемы, ее актуальность, связь с важнейшими задачами, которые нужно решить. Необходимо обозначить проблемы, не решенные в предыдущих исследованиях, которые призвана решить данная статья. Необходимо описать основные современные исследования и публикации, на которые опирается автор. Желательно рассмотреть 20–30 источни-

ков, из которых не менее 30 % являются научными статьями из ядра РИНЦ, не более 20 % являются собственными работами, не менее 50 % источников, в том числе зарубежные, опубликованы в последние пять лет. Важно провести сравнительный анализ с зарубежными публикациями по заявленной проблематике. **Цель статьи** вытекает из постановки научной проблемы.

В журнале принят Ванкуверский стиль цитирования (отсылка в тексте в квадратных скобках, полное библиографическое описание источника в списке литературы в порядке упоминания в тексте статьи).

#### **Пример оформления:**

Монокристаллы дифторидов щелочноземельных металлов широко применяются в качестве материалов фотоники [1–3], в том числе как матрицы для легирования редкоземельными ионами [4, 10].

Ссылаться нужно только на оригинальные источники из научных журналов, включенных в глобальные индексы цитирования. Следует указать фамилии авторов (необходимо в описание вносить всех авторов, не сокращая их до трех, четырех и т. п.), название статьи, название журнала, год издания, том (выпуск), номер, страницы, DOI (Digital Object Identifier <https://search.crossref.org/>). В списке литературы обязательно указывать этот идентификатор или адрес доступа в сети Интернет. Ссылки на авторефераты диссертаций на соискание ученой степени допускаются при наличии их электронных версий. Интересующийся читатель должен иметь возможность найти указанный литературный источник в максимально сжатые сроки. Ссылки на источники, неопубликованные в сети Интернет, недопустимы.

## **2. Экспериментальная часть**

(2–3 стр.) – в данном разделе описываются процесс организации эксперимента, примененные методики, использованная аппаратура; даются подробные сведения об объекте исследования; указывается последовательность выполнения исследования и обосновывается выбор используемых методов.

## **3. Результаты и обсуждение**

(6–8 стр.) – результаты исследования должны быть изложены кратко, но при этом содержать достаточно информации для оценки сделанных выводов. Также должно быть обосновано, почему для анализа были выбраны именно эти данные. Все названия, подписи и структурные элементы графиков (размерность величин на осях указывается после запятой), таблиц, схем, единицы измерений и т. д. оформляются на русском и **отдельно** английском языках. **Формулы набираются только средствами Microsoft Office Equation 3 или или Math Type** по левому краю. Латинские буквы набирают курсивом; русские, греческие буквы, цифры и химические символы, критерии подобия – прямым шрифтом.

Подзаголовки в разделах набираются курсивом.

#### **Пример оформления:**

##### *2.1. Рентгенодифракционные исследования*

**Пример оформления подрисуночных подписей в тексте:** рис. 1, кривая 1, рис. 2б.

Список подрисуночных подписей на русском и английском языках размещается в конце статьи после сведений об авторах.

**Рисунки и таблицы не ставятся в текст статьи**, размещаются на отдельной странице. Дополнительно рисунки на **русском и английском** языках представляются отдельными файлами в формате \*.tif, \*.jpg, \*.cdr, \*.ai. с разрешением **не менее 300 dpi**. Каждый файл именуется по фамилии первого автора и номеру рисунка.

## **4. Выводы или Заключение**

(1 абзац) – заключение содержит краткую формулировку результатов исследования. Повторы излагаемого материала недопустимы. В этом разделе необходимо сопоставить полученные резуль-



таты с обозначенной в начале работы целью. В заключении делаются выводы, обобщения и рекомендации, вытекающие из работы, подчеркивается их практическая значимость, а также определяются основные направления для дальнейшего исследования в этой области.

### **Заявленный вклад авторов**

После фамилии и инициалов автора в краткой форме описывается его личный вклад в написание статьи – идея, написание статьи, научное редактирование текста, исполнитель гранта и т. д.

### **Пример 1:**

Афонин Н. Н. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы. Логачева В. А. – проведение исследования, написание обзора и редактирование текста.

### **Пример 2:**

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**

*(библиографическое описание документов оформляется в соответствии с Vancouver Style. Включаются только рецензируемые источники)*

### **Примеры оформления:**

#### **Статьи в научных журналах**

1. Bahadur A., Hussain W., Iqbal S., Ullah F., Shoaib M., Liu G., Feng K. A morphology controlled surface sulfurized  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  microspike electrocatalyst for water splitting with excellent OER rate for binder-free electrocatalytic oxygen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021;20(9): 12255–12264. <https://doi.org/10.1039/D0TA09430G>

2. Александров А. А., Маякова М. Н., Воронов В. В., Поминова Д. В., Кузнецов С. В., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., 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>

3. Копейченко Е. И., Миттова И. Я., Перов Н. С., Нгуен А. Т., Миттова В. О., Алехина Ю. А., Фам В. Синтез, состав и магнитные свойства нано-порошков феррита лантана, допированного кадмием. *Неорганические материалы*. 2021;57(4): 388–392. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21040072>

#### **Книги и монографии**

4. Накамото К. *Инфракрасные спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир; 1991. 441 с.

5. Barker M. G. *Inorganic chemistry of the main group elements*. Volume 3. C. C. Addison (ed.). Royal Society of Chemistry, UK; 2007. 550 p. <https://doi.org/10.1039/9781847556400>

6. *Наноструктурные оксидные материалы в современной микро-, нано- и оптоэлектронике* / под ред. В. А. Мошникова, О. А. Александровой. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ»; 2017. 266 с.

#### **Материалы конференции**

7. Афонин Н. Н., Логачева В. А., Ховив А. М. Синтез и свойства функциональных нанокристаллических тонкопленочных систем на основе сложных оксидов железа и титана. *Аморфные и микрокристаллические полупроводники: Сборник трудов IX международной конференции, 7–10 июля 2014, Санкт-Петербург*. СПб.: Издательство Политехнического университета; 2014. с. 356–357.

#### **Интернет ресурс**

8. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*. Режим доступа: [www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71](http://www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71)

## References

### Примеры оформления:

#### Journal article

1. Bahadur A., Hussain W., Iqbal S., Ullah F., Shoaib M., Liu G., Feng K. A morphology controlled surface sulfurized  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  microspike electrocatalyst for water splitting with excellent OER rate for binder-free electrocatalytic oxygen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021;20(9): 12255–12264. <https://doi.org/10.1039/D0TA09430G>

2. Alexandrov A. A., Mayakova M. N., Voronov V. V., Pominova D. V., Kuznetsov S. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Fedorov P. P. Synthesis upconversion luminophores based on calcium fluoride. *Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(1): 3–10. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>

3. Kopeychenko E. I., Mittova I. Y., Perov N. S., Alekhina Y. A., Nguyen A. T., Mittova V. O., Pham V. Synthesis, composition and magnetic properties of cadmium-doped lanthanum ferrite nanopowders. *Inorganic Materials*. 2021;57(4): 367–371. <https://doi.org/10.1134/S0020168521040075>

#### Book: print

4. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. New York: John Wiley; 1986. 479 p.

5. Fedorov P. P., Osiko V. V. Crystal growth of fluorides. In: *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*. P. Capper (ed.). Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. John Wiley & Son. Ltd.; 2005. pp. 339–356. <https://doi.org/10.1002/9780470012086.ch11>

6. *Nanostructured oxide materials in modern micro-, nano- and optoelectronics*. V. A. Moshnikov, O. A. Aleksandrova (eds.). Saint Petersburg: Izd-vo SPbGETU “LETI” Publ., 2017. 266 p. (in Russ.)

#### Conference proceeding: individual paper

7. Afonin N. N., Logacheva V. A., Khoviv A. M. Synthesis and properties of functional nanocrystalline thin-film systems based on complex iron and titanium oxides. In: *Amorphous and microcrystalline semiconductors: Proc. 9th Int. Conf., 7–10 July 2014*. St. Petersburg: Polytechnic University Publ.; 2014. p. 356–357. (In Russ.)

#### Website

8. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*. Available at: [www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71](http://www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71)

Если нет переведенной версии, дается английский перевод названия статьи (книги) без транслитерации. Чаще всего перевод названия статьи можно найти на странице журнала в сети Интернет, или на странице журнала в РИНЦ на сайте <http://elibrary.ru/>. Если такое название не удастся найти, то Вы можете перевести ее название на английский язык самостоятельно, после такого перевода необходимо поставить звездочку\* и в конце списка оставить примечание:

\*Перевод названий источников выполнен автором статьи / Translated by author of the article.

Звездочка ставится после каждого названия, переведенного лично автором статьи. Если перевод названия был найден в верифицированных источниках, звездочку ставить не надо. Для автоматической транслитерации в латиницу рекомендуется обращаться на сайт <https://www.translit.ru> (стандарт транслитерации BSI – настройка перед транслитерацией). Если статья опубликована только на русском языке, указать в конце библиографической ссылки **перед** DOI (In Russ., abstract in Eng.).

### Информация об авторах

(приводится на русском и английском языках)

Полные фамилия, имя и отчество авторов; степень, звание, должность, место работы, официальное название организации без сокращений, город, страна. ORCID (зарегистрировать ORCID <https://orcid.org/register>) и электронная почта указываются на следующей строке.

### Пример оформления:

Афонин Николай Николаевич, д. х. н., с. н. с., профессор кафедры технологических и естественно-научных дисциплин, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9163-744X>  
 nafonin@vspu.ac.ru" nafonin@vspu.ac.ru  
 Nikolay N. Afonin, Dr. Sci. (Chem.), Research Fellow, Professor at the Department of Science and Technology Studies, Voronezh State Pedagogical University (Voronezh, Russian Federation).  
<https://orcid.org/0000-0002-9163-744X>  
 nafonin@vspu.ac.ru" nafonin@vspu.ac.ru

*Логачева Вера Алексеевна*, к. х. н., с. н. с. кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>  
 kcmf@main.vsu.ru" kcmf@main.vsu.ru

*Vera A. Logachova*, Cand. Sci. (Chem.), Research Fellow at the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University (Voronezh, Russian Federation).

<https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>  
 kcmf@main.vsu.ru" kcmf@main.vsu.ru

*Воронов Валерий Вениаминович*, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>  
 voronov@lst.gpi.ru

*Valery V. Voronov*, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of the Laboratory, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science (Moscow, Russian Federation).

<https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>  
 voronov@lst.gpi.ru

*Поступила в редакцию* \_\_. \_\_.2023; *одобрена после рецензирования* \_\_. \_\_.2023; *принята к публикации* \_\_. \_\_.2023; *опубликована онлайн* \_\_. \_\_.2023.

На следующем листе предоставляются названия рисунков и таблиц на русском и английском языках.

### **Пример оформления:**

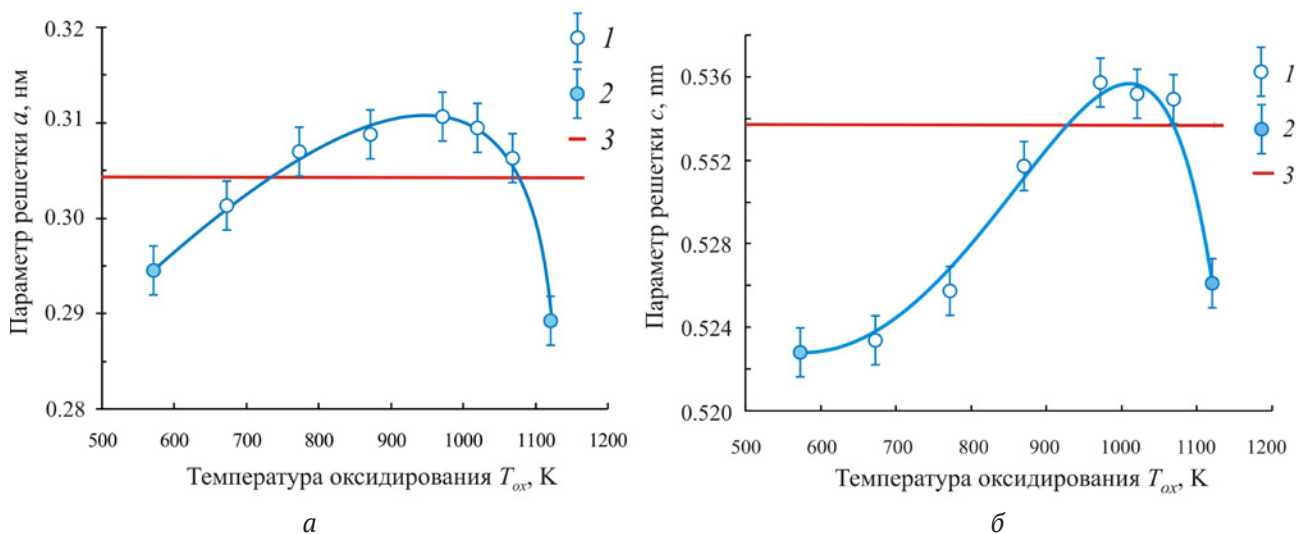
**Рис. 1.** Зависимости параметров  $a$  и  $c$  тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры окисления  $T_{\text{ок}}$ : 1 – однофазные пленки PdO; 2 – гетерофазные пленки PdO + Pd; 3 – данные эталона ASTM [22, 23]

**Fig. 1.** Dependences of the parameters  $a$  and  $c$  of the tetragonal lattice of nanocrystalline PdO films on the oxidation temperature  $T_{\text{ок}}$ : 1 – single-phase PdO films, 2 – heterophase PdO + Pd films; 3 – data of the ASTM standard [22, 23]

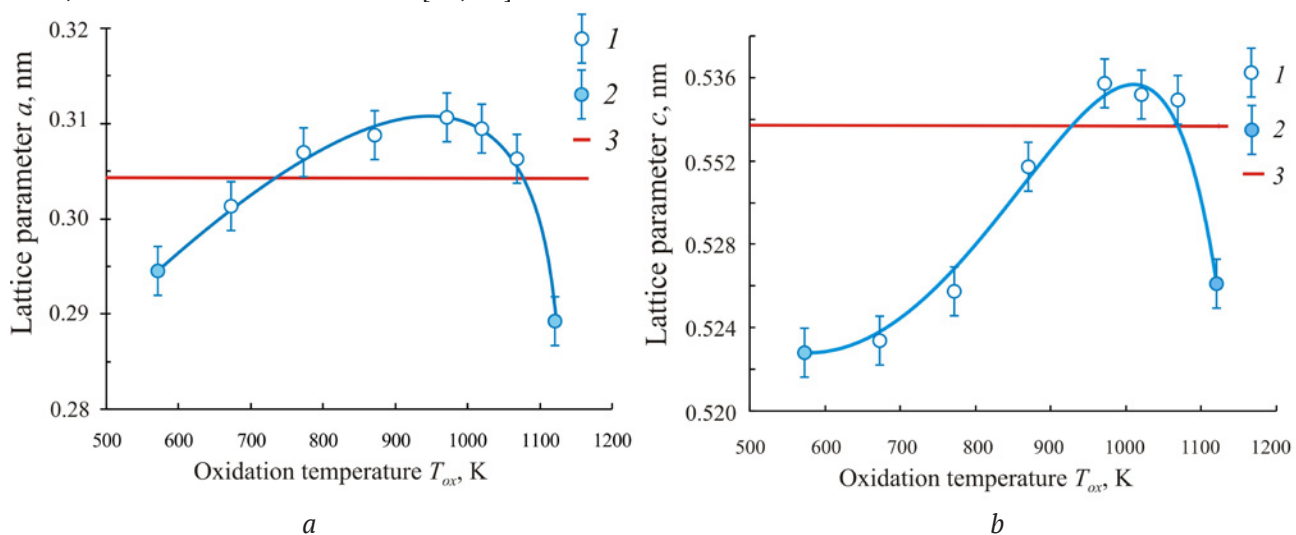
**Таблица 1.** Значения относительной электроотрицательности (ОЭО) некоторых химических элементов [30] и доля ионной составляющей химической связи в бинарных соединениях состава АВ, образованных этими элементами

**Table 1.** The values of relative electronegativity (ENE) of some chemical elements [30] and the proportion of the ionic component of the chemical bond in binary compounds of the AB composition formed by these elements

**Пример оформления рисунков:**



**Рис. 1.** Зависимости параметров  $a$  и  $c$  тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры окисления  $T_{ox}$ : 1 – однофазные пленки PdO; 2 – гетерофазные пленки PdO + Pd; 3 – данные эталона ASTM [22, 23]



**Fig. 1.** Dependences of the parameters  $a$  and  $c$  of the tetragonal lattice of nanocrystalline PdO films on the oxidation temperature  $T_{ox}$ : 1 – single-phase PdO films; 2 – heterophase PdO + Pd films; 3 – data of the ASTM standard [22, 23]

**Пример оформления таблиц:**

**Таблица 1.** Значения ионных радиусов палладия Pd<sup>2+</sup> и кислорода O<sup>2-</sup> [30–32]

Ион	Координационное число КЧ	Координационный многогранник	Значения ионных радиусов $R_{ion}$ , нм
Pd <sup>2+</sup>	4	Квадрат (прямоугольник)	0.078 [30]; 0.086 [31]; 0.078 [32]
O <sup>2-</sup>	4	Тетрагональный тетраэдр	0.132 [30]; 0.140 [31]; 0.124* [31]; 0.132 [32]

\* Значения ионного радиуса получены на основании квантово-механических расчетов.



**Table 1.** Values of palladium Pd<sup>2+</sup> and oxygen O<sup>2-</sup> ionic radii [30 – 32]

Ion	Coordination number CN	Coordination polyhedron	Values of ionic radii $R_{ion}$ , nm
Pd <sup>2+</sup>	4	Square (rectangular)	0.078 [30]; 0.086 [31]; 0.078 [32]
O <sup>2-</sup>	4	Tetragonal tetrahedron	0.132 [30]; 0.140 [31]; 0.124* [31]; 0.132 [32]

\*The values of ionic radius were obtained on the basis of quantum mechanical calculations.

## ГЛОССАРИЙ НАУЧНЫХ ТЕРМИНОВ

(формируется отдельным файлом)

### Пример глоссария:

**Параметры оксидных пленок, анодно образованных на сплавах Ag-Zn с различной вакансионной дефектностью поверхностного слоя**

C. Н. Грушевская, А. В. Введенский, В. О. Зайцева

**Parameters of oxide films anodically formed on Ag-Zn Alloys with different concentrations of vacancy defects in the surface layer**

S. N. Grushevskaya, A. V. Vvedenskii, V. O. Zaitseva

Автор для переписки - Грушевская Светлана Николаевна, e-mail: sg@chem.vsu.ru, phone: +7(903) 857-32-08.

Анодное окисление	Anodic oxidation
Вольтамперометрия	Voltammetry
Диффузионно-лимитируемый	Diffusion-limited
Изопропиловый спирт	Isopropyl alcohol
Коррозионный потенциал	Open-circuit potential
Коттрелевские координаты	Cottrel coordinates
Кулонометрия	Coulometry
Обесцинкование	Dezincification
Оксидообразование	Oxide formation
Перенапряжение	Overpotential
Поляризация	Polarization
Потенциал свободной коррозии	Open-circuit potential
Потенциодинамический	Potentiodynamic
Потенциостат	Potentiostat
Реактивы классификации «х.ч.»	Chemically pure reagents
Рентгеновская дифрактометрия	X-ray diffractometry
Сканирующая электронная микроскопия	Scanning electron microscopy
Структурно-разупорядоченный	Structure-disordered
Токовый транзист	Current transient
Эпоксидная смола	Epoxy resin

## СОПРОВОДИТЕЛЬНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

1. Сопроводительное письмо, служащее официальным направлением от учреждения. Должно содержать следующую информацию: статья соответствует научной специальности ВАК (из перечисленных на сайте журнала), рукопись не находится на рассмотрении в другом издании; не была ранее опубликована; все авторы ее читали и одобрили; авторы несут ответственность за достоверность представленных в рукописи материалов (PDF файл).

2. Заключение о возможности открытого опубликования (PDF файл).

3. Экспертное заключение комиссии внутреннего экспертного контроля (PDF файл).

4. Лицензионный договор <https://journals.vsu.ru/kcmf/Licensingcontract>, подписанный всеми авторами, пересылается почтой на адрес редакции: 394018 Воронеж, Университетская пл., 1, Воронежский государственный университет, химический факультет, к. 351, редакция журнала «Конденсированные среды и межфазные границы».

5. Рукопись.



## Аннотации на английском языке

## Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10970>**Atomic composition, microstructure, and electromagnetic properties of schungite micropowder**

V. Yu. Buz'ko, S. N. Ivanin, I. Yu. Shutkin, A. I. Goryachko, S. A. Udodov, A. V. Ozolin

Kuban State Technological University,

2 Moskovskaya str., Krasnodar 350072, Russian Federation

**Abstract**

The goal of the work was to study the microstructural, elemental, and electromagnetic properties of the samples of micropowder made from a natural mineral schungite. It was found that according to an X-ray spectral microanalysis, the carbon content in the studied samples of the mineral schungite was from 44 to 54 wt% while the iron content did not exceed 3.9 wt%. The iron content increased up to 6.1 wt% in the produced schungite micropowder.

It can be presumed that in the schungite, micropowder iron exists in the form of ferrimagnetic nanoparticles of magnetite and pyrite, which is formed when grinding schungite particles in ball mills with a steel body and a milling bowl. The produced schungite micropowder also showed the presence of weak ferrimagnetic properties according to the measurements of magnetic permeability performed by vector analysis of the impedance of electrical circuits.

In accordance with its electromagnetic characteristics, schungite micropowder made from schungite mineral is an effective radio-absorbing filler for building materials for cellular communication frequency bands.

**Keywords:** Schungite, Elemental composition, Microstructure, Electromagnetic characteristics, Building materials

**Funding:** The research was partially supported by the Kuban Science Foundation and the Kuban State Technological University as part of the scientific project No. MFI-P-20.1/9 "Development and research of building and construction materials with special electromagnetic properties".

**For citation:** Buz'ko V. Yu., Ivanin S. N., Shutkin I. Yu., Goryachko A. I., Udodov S. A., Ozolin A. V. Atomic composition, microstructure, and electromagnetic properties of schungite micropowder. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 3–15. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10970>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10971>**Solubility of calcium and strontium fluorides in a sodium nitrate melt and choosing a crucible material for working with their solution melts**I. I. Buchinskaya<sup>1</sup>, A. V. Ivchenko<sup>2</sup><sup>1</sup>Shubnikov Institute of Crystallography, Crystallography and Photonics Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, 59 Leninskii prospect, Moscow 119333, Russian Federation<sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry,

1-3 Leninskiye Gory, GSP-1, Moscow 119991, Russian Federation

**Abstract**

Sodium nitrate is a promising medium for the preparation of nanoparticles of some inorganic fluorides and for studying low-temperature phase equilibria in fluoride systems. In our study, we investigated the possibilities of carrying out long-term (hundreds of hours) experiments with  $MF_2$ - $NaNO_3$  ( $M = Ca, Sr$ ).

We performed an experimental evaluation of the solubility of calcium ( $CaF_2$ ) and strontium  $SrF_2$  fluorides in a melt of sodium nitrate  $NaNO_3$  in the temperature range of 320–500 °C. The article demonstrates that for both fluorides it is low, but the solubility of  $SrF_2$  is almost an order of magnitude higher than the solubility of  $CaF_2$  and is about 1 g/100 g of  $NaNO_3$  at 500 °C. The absence of perceptible oxidative processes and the low solubility of  $CaF_2$  and  $SrF_2$  fluorides in sodium nitrate make it possible to synthesize solid solutions based on them in this medium. The article also considers the possibility of using crucibles made of glazed ceramics, glass-carbon, and aluminium for working with  $MF_2$ - $NaNO_3$  ( $M = Ca, Sr$ ) melt solutions. It is shown that glass-carbon and aluminium react with the  $NaNO_3$ - $SrF_2$  melt solution to form strontium carbonate and several oxide phases, respectively.

It is recommended to use glazed ceramics as a crucible material for long-term solution-melt processes. The aluminium crucible showed high resistance to the  $NaNO_3$  melt without dissolved fluorides.

**Keywords:** Calcium fluoride, Strontium fluoride, Sodium nitrate, Solubility, Solution melt, Powder X-ray diffraction analysis

**Funding:** The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the government order of the Crystallography and Photonics Federal Research Centre (CPFRC) of the Russian Academy of Sciences using the equipment of the Centre for Shared Use of Scientific Equipment, CPFRC.

**Acknowledgements:** The authors would like to thank Natalya Andreevna Arkharova for performing the energy-dispersive microscopy.

**For citation:** Buchinskaya I. I., Ivchenko V. A. Solubility of calcium and strontium fluorides in a sodium nitrate melt and choosing a crucible material for working with their solution melts. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 14–19. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10971>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10972>**Molecular beam epitaxy of metamorphic buffer for InGaAs/InP photodetectors with high photosensitivity in the range of 2.2–2.6  $\mu\text{m}$** E. I. Vasilkova<sup>1</sup>, E. V. Pirogov<sup>1</sup>, M. S. Sobolev<sup>1</sup>, E. V. Ubiyovk<sup>2</sup>, A. M. Mizerov<sup>1</sup>, P. V. Seredin<sup>3</sup><sup>1</sup>Saint Petersburg National Research Academic University of the Russian Academy of Sciences, Khlopina str., 8k3, lit. A, Saint Petersburg 194021, Russian Federation<sup>2</sup>Saint Petersburg State University,

Universitetskaja nab., 7–9, Saint Petersburg 199034, Russian Federation

<sup>3</sup>Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

**Abstract**

The present work is concerned with finding optimal technological conditions for the synthesis of heterostructures with a metamorphic buffer for InGaAs/InP photodetectors in the wavelength range of 2.2–2.6  $\mu\text{m}$  using molecular beam epitaxy. Three choices of buffer structure differing in design and growth parameters were proposed.

The internal structure of the grown samples was investigated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Experimental data analysis has shown that the greatest degree of elastic strain relaxation in the InGaAs active layer was achieved in the sample where the metamorphic buffer formation ended with a consecutive increase and decrease in temperature. The said buffer also had InAs/InAlAs superlattice inserts.

The dislocation density in this sample turned out to be minimal out of three, which allowed us to conclude that the described heterostructure configuration appears to be the most appropriate for manufacturing of short wavelength infrared range pin-photodetectors with high photosensitivity.

**Keywords:** Molecular beam epitaxy, Metamorphic buffer, Short wavelength infrared range photodetectors, X-ray diffraction analysis, Transmission electron microscopy

**Funding:** This research was supported by the Russian Science Foundation grant № 22-79-00146.

**For citation:** Vasilkova E. I., Pirogov E. V., Sobolev M. S., Ubiyovk E. V., Mizerov A. M., Seredin P. V. Molecular beam epitaxy of metamorphic buffer for InGaAs/InP photodetectors with high photosensitivity in the range of 2.2–2.6  $\mu\text{m}$ . *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 20–26. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10972>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10943>**Dispersed copper (I) oxide particles encapsulated by polylactide**M. P. Danilaev<sup>1</sup>, N. V. Dorogov<sup>1</sup>, S. V. Drobushhev<sup>1</sup>, S. A. Karandashov<sup>1</sup>, M. A. Klabukov<sup>1</sup>, V. A. Kuklin<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev – KAI, 10 K. Marx str., Kazan 420111, Republic of Tatarstan, Russian Federation<sup>2</sup>Kazan Federal University,

18 Kremlevskay str., Kazan 420018, Republic of Tatarstan, Russian Federation

**Abstract**

One of the approaches for the production of polymer composite materials with a biocidal effect is based on the use of dispersed particles of some metal oxides as a filler (for example, copper oxide or zinc oxide). Such an approach allows not only providing a biocidal effect, but also increasing such mechanical characteristics as the modulus of elasticity, hardness, and abrasion resistance. The mechanical characteristics of such polymer composite materials can be controlled by formation of a sheath (for example, from polylactide) of a given thickness on the surfaces of dispersed particles. Polylactide is a biodegradable polymer, widely used as coating material for particles with biocidal properties. The parameters of the methods for forming a polylactide sheath are determined by the sheath's thickness and the sheath's adhesion to the particle surface. The purpose of the study was to determine the parameters of the polymer sheath's formation on the surfaces of dispersed submicron copper oxide (I) particles during coacervation of polylactide from the solution.

The encapsulation of copper (I) oxide particles was carried out by the coacervation process in a solution. Polylactide was displaced from the solution in benzene by hexane in the presence of copper (I) oxide particles. It was shown that a sheath thickness of about 250 nm can be obtained by using the polylactide sheath formation method. The recommended parameters of the polylactide sheath formation method were determined: solution temperature of  $35 \div 38$  °C, hexane volume not more than  $30 \pm 2$  ml. The sheath had weak adhesion to particle surfaces: adhesion was determined by the roughness of the particle surface.

The mechanical characteristics of the epoxy resin ED-20 polymer composition filled with the encapsulated particles were considered in the study. The increase in the mechanical properties of the polymer composition with encapsulated particles in comparison with the samples of polymer composition with non-encapsulated particles was revealed. That can indicate the increased adhesion of encapsulated particles to such polymer matrix.

**Keywords:** Encapsulation, Dispersed particles of copper (I) oxide, Polylactide

**Funding:** This work was funded by Russian Science Foundation, grant No. 23-29-00160.

**For citation:** Danilaev M. P., Drobushhev S. V., Karandashov S. A., Klabukov M. A., Kuklin V. A. Dispersed copper (I) oxide particles encapsulated by polylactide. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 27–37. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10943>



Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10646>**Synthesising dispersed powders of CoZn ferrites for microwave absorption****D. V. Ivashenko<sup>1</sup>**, **D. A. Urbanovich<sup>1</sup>**, **I. Y. Polyn<sup>1</sup>**, **M. V. Bushinsky<sup>2</sup>**, **A. V. Trukhanov<sup>2</sup>**, **V. V. Pankov<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Belarusian State University,

4 Nezavisimosti avenue, Minsk 220030, Belarus

<sup>2</sup>SSPA “Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus”

19 Pietrusia Broŭki, Minsk 220072, Belarus

**Abstract**

An important task of chemical materials science is to obtain materials with set parameters and to provide a reliable prediction of their properties. At the moment, an important task is to develop promising absorbing coatings based on dispersed magnetic materials. To ensure more effective use of dispersed powders of cobalt-zinc ferrite for fillers absorbing microwave radiation, we studied the changes in their magnetic properties and morphology depending on the conditions of the sol-gel synthesis.

In our study, we synthesised  $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite powders of various degree of dispersion using the sol-gel method. The samples were analysed using X-ray diffractometry. The microstructure and the morphology of the nanoparticles were studied by means of scanning electron microscopy. The ratio of the concentration of metal atoms in ferrite powders and the features of their distribution on the surface of the particles were determined by energy dispersive X-ray spectroscopy. Magnetometry was used to determine the specific saturation magnetization and the coercive force.

The study demonstrated that the main factor resulting in low values of the saturation magnetization of the cobalt ferrite nanoparticles is the formation of the magnetic dead layer on their surface. This layer is formed due to a number of factors including noncollinearity of spins, disordering of cations, defectiveness, amorphous state, and the difference in the composition occurring because the processes of reciprocal diffusion of cations during and the formation of the spinel structure during the synthesis are not complete.

The study determined the ways to reduce the size of the inactive magnetic layer by controlling the parameters of the sol-gel synthesis in order to find effective methods of obtaining ferrite powders with increased magnetization, degree of crystallinity and the intermediate particles size between a superparamagnetic and a multidomain state. Such materials can be used as fillers for coating absorbing microwave radiation.

**Keywords:** Cobalt-zinc ferrite, Microwave absorption, Sol-gel synthesis, Nanoparticles**For citation:** Ivashenko D. V., Urbanovich D. A., Polyn I. U., Bushinsky M. V., Trukhanov A. V., Pankov V. V. Synthesising dispersed powders of CoZn ferrites for microwave absorption. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 37–46. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10646>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10973>**Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$  system****E. N. Ismayilova<sup>1</sup>**, **L. F. Mashadiyeva**, **I. B. Bakhtiyarly**, **M. B. Babanly**

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry n.a. M. Nagiyev of the Azerbaijan National Academy of Sciences,

113 H. Javid av., Baku Az1143, Azerbaijan

**Abstract**

Complex copper-tin and copper-antimony chalcogenides are of great interest for the development of new environmentally friendly and inexpensive thermoelectric materials. Recently, these compounds have been drawing more interest due to the possibility of increasing their thermoelectric performance with various cationic and anionic substitutions. In this article, we continued the study of multi-component systems based on the copper chalcogenides and presented the results of the study of phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$  system. The study was conducted using differential thermal analysis and powder X-ray diffraction.

Based on the experimental data, a projection of the liquidus surface and three polythermal cross sections of the phase diagram were plotted. We determined the regions of primary crystallisation of the phases and the nature and temperatures of non-variant and monovariant equilibria.

It was established that the liquidus surface consisted of two primary crystallisation regions based on  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  phases. The primary crystallisation region of elementary selenium was degenerate. A large immiscibility region of two liquid phases was found in the system.

**Keywords:** Phase diagram, Liquidus surface, Copper-antimony-tin selenides**Funding:** The study was conducted as part 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).

The work was partially supported by the Science Development Foundation under the President of the Republic of Azerbaijan – grant EİF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

**For citation:** Ismayilova E. N., Mashadiyeva L. F., Bakhtiyarly I. B., Babanly M. B. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$  system. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 47–54. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10973>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10974>**Thermochemical characteristics of the formation of aqueous solutions of imino acids**T. A. Krysanova<sup>1✉</sup>, D. L. Kotova<sup>1</sup>, E. G. Davydova<sup>2</sup>, V. A. Krysanov<sup>1</sup><sup>1</sup>Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

<sup>2</sup>Voronezh State Technical University,

84 ul. 20-letiya Oktyabrya, Voronezh 394006, Russian Federation

**Abstract**

The calorimetry methods are an important source of thermodynamic information in the physicochemistry of solutions of biologically active substances, including amino acids. The goal of the work was to prepare a thermodynamic description of the formation of an aqueous solution of heterocyclic imino acids, proline and hydroxyproline, that have different structures and sizes of the side radical, in a wide range of concentrations, which can be used for a qualitative analysis of changes occurring in their solutions.

Thermochemical measurements of the formation of an aqueous solution of imino acids in the concentration range  $1.0 \cdot 10^{-5}$  –  $40.0 \cdot 10^{-5}$  mol/kg was performed on a MID-200 differential heat-conducting microcalorimeter at 293 K. The equilibrium moment in the solution formation was determined by the output of the thermokinetic curve to the zero line. The enthalpy of the formation of an aqueous solution of imino acids was calculated by the integration of the time dependence of thermal power.

It is shown that the increase in the equilibrium time, the increase in the maximum heat flow, and the decrease in the rate of change of the heat flow during the dissolution of hydroxyproline is due to the formation of intra and intermolecular bonds in the Hypro structure with the participation of the OH group. The difference in the structure of imino acids is reflected in the sign of the thermal effect and the form of the concentration dependence of the enthalpy of formation of aqueous solutions. The exoeffect of proline dissolution is due to the stabilisation of the water structure influenced by imino acid.

**Keywords:** Imino acids, Aqueous solutions, Thermochemical characteristics**For citation:** Krysanova T. A., Kotova D. L., Davydova E. G., Krysanov V. A. Thermochemical characteristics of the formation of aqueous solutions of amino acids. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 55–60. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10974>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10975>**Formation during glycine-nitrate combustion and magnetic properties of  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  nanoparticles**E. I. Lisunova<sup>1</sup>, N. S. Perov<sup>2</sup>, V. O. Mittova<sup>3</sup>, Bui Xuan Vuong<sup>4</sup>, Nguyen Anh Tien<sup>5</sup>, B. V. Sladkopevtsev<sup>1✉</sup>, Yu. A. Alekhina<sup>2</sup>,V. F. Kostryukov<sup>1</sup>, I. Ya. Mittova<sup>1</sup><sup>1</sup>Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh, 394018, Russian Federation

<sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University

1, building 2 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation

<sup>3</sup>Teaching University Geometri

4 st. King Solomon II str. 0114, Tbilisi, Georgia

<sup>4</sup>Faculty of Natural Sciences, Sai Gon University,

Ho Chi Minh City 700000, Vietnam

<sup>5</sup>Faculty of Chemistry, Ho Chi Minh City University of Education,

Ho Chi Minh City 700000, Vietnam

**Abstract**

The synthesis of  $FeO_3$  and  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0.1; 0.15; 0.2; 0.3; 0.5$ ) nanocrystals was performed under the conditions of a self-propagating wave of glycine-nitrate combustion and their characterization and determination of the effect of  $Ni^{2+}$  doping of yttrium ferrite on the magnetic properties of nanopowders.

The technology for the synthesis of yttrium orthoferrite nanoparticles (with and without doping with  $Ni^{2+}$  ions) by the glycine-nitrate combustion method at a ratio of  $G/N = 1$  and  $1.5$  without adding a gelling agent to the reaction mixture and using ethylene glycol/glycerol is described. For the characterization of nanopowders based on  $YFeO_3$ , the following were determined: phase composition and crystal structure (X-ray diffraction (XRD) method); size and structure of nanocrystal particles (transmission electron microscopy (TEM)); elemental composition of the samples (local X-ray spectral microanalysis (LXSM)); magnetic characteristics (field dependences of specific magnetization).

Thermal annealing of the synthesized samples at  $800^\circ C$  for 60 min led to the formation of the o- $YFeO_3$  main phase. Undoped samples of yttrium orthoferrite were characterized by a particle diameter in the range of 5–185 nm, depending on the gelling agent used.  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  particles had a predominantly round shape with a size of 24 to 31 nm; the non-monotonic dependence of the average particle diameter on the dopant content was revealed: as the amount of dopant added increased, the average crystallite size tended to decrease. Nanopowders of undoped yttrium orthoferrite exhibit antiferromagnetic behaviour of magnetic susceptibility with temperature. The change in the magnetic properties of the nickel-doped  $YFeO_3$  nanocrystalline powders was due to the incorporation of  $Ni^{2+}$  into the  $Fe^{3+}$  position, which led to the formation of a material with more pronounced soft magnetic properties at a substitution degree of 0.1. Samples with high degrees of substitution ( $x = 0.15$  and  $0.3$ ) were also characterized by paramagnetic behaviour at temperatures above 100 K.

**Keywords:** Nanocrystals, Yttrium orthoferrite, Nickel, Doping, Glycine-nitrate combustion**Funding:** The reported study was funded by RFBR, project number 20-33-90048 Aspiranty.**Acknowledgements:** The studies were carried out using the equipment of the Centre for the Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University, as well as on the facilities of the Department of Magnetism of the Lomonosov Moscow State University, acquired with the aid of the Development Program for the Lomonosov Moscow State University.**For citation:** Lisunova E. I., Perov N. S., Mittova V. O., Vuong B. X., Nguyen A. T., Sladkopevtsev B. V., Alekhina Yu. A., Kostryukov V. F., Mittova I. Ya. Formation during glycine-nitrate combustion and magnetic properties of  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  nanoparticles. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 61–71. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10975>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10976>

### Activity and stability of PtCo/C electrocatalysts for alcohol oxidation

D. K. Mauer<sup>✉</sup>, S. V. Belenov, A. Yu. Nikulin, N. V. Toporkov

*Southern Federal University,*

*105/42 Bolshaya Sadovaya str., Rostov-on-Don 344006, Russian Federation*

#### Abstract

This study considers the liquid-phase synthesis of PtCo/C catalysts based on CoO<sub>x</sub>/C composite carriers with different mass fractions of metals and Pt:Co ratios. The purpose of the article is to study the activity of PtCo/C electrocatalysts of various compositions in the oxidation reactions of methanol and ethanol and to compare their characteristics with their commercial PtRu/C and Pt/C analogues.

PtCo/C catalysts were synthesised with Pt:Co ratios of 1:1 and 3:1. The specific active surface of the obtained PtCo/C materials was determined, their activity in the oxidation reactions of methanol and ethanol and their resistance to poisoning by intermediate products of alcohol oxidation were studied. The structural and electrochemical characteristics of the obtained PtCo/C catalysts were studied by X-ray diffraction, cyclic voltammetry, and chronoamperometry. It was found that PtCo/C materials with a mass fraction of platinum close to 20% are the most active and stable as compared to their commercial PtRu/C and Pt/C analogues.

The presented results show that PtCo/C catalysts are a promising material for direct alcohol fuel cells.

**Keywords:** Methanol fuel cells, Ethanol fuel cells, Electrocatalysis, Ethanol oxidation reaction, Methanol oxidation reaction, Bimetallic catalysts

**Funding:** The research 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, project No. 0852–2020–0019.

**For citation:** Mauer D. K., Belenov S. V., Nikulin A.Y., Toporkov N.V. Activity and stability of PtCo/C electrocatalysts for alcohol oxidation. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 72–84. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10976>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10977>

### Hydrogen permeability of the Pd–Pb system foil of various composition

N. B. Morozova<sup>✉</sup>, A. I. Dontsov<sup>1,2</sup>, A. I. Fedoseeva<sup>1</sup>, A. V. Vvedenskii<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Voronezh State University,*

*1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Voronezh State Technical University,*

*84 ul. 20–Letiya Oktyabrya, Voronezh 394006, Russian Federation*

#### Abstract

The purpose of the study was identification of the role of the chemical composition of Pd, Pb-alloys based of palladium in the processes of injection and extraction of atomic hydrogen.

The objects of study were Pd–Pb alloy foils with a lead content of 3, 5, 7, 9, and 11 at. %, representing the β-phase of the solid solution. Samples with a thickness of 40 to 62 μm were obtained by cold rolling. Hydrogen permeability was studied by cyclic voltammetry and two-stage cathode-anode chronoamperometry in deaerated solutions of 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The obtained results were processed according to a mathematical model developed for electrodes of semi-infinite thickness.

The dependence of the hydrogen permeability coefficient, as well as the rate constants of the processes of injection and extraction of atomic hydrogen, on the chemical composition of the alloy has been revealed. It was found that the Pd–Pb alloy with a lead content of 5 at.% demonstrates the highest values of hydrogen permeability compared with samples of the same crystal structure, since the rate constant of atomic hydrogen injection is very sensitive to the alloy structure. The latter confirms that the phase-limiting transition of atomic hydrogen into the alloy is the rate-determining stage, at least in the initial period of time.

**Keywords:** Solid solution of Pd–Pb systems, Atomic hydrogen, Phase boundary transition, Alloy structure, Hydrogen permeability, Cathode injection, Anode extraction

**Funding:** The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of state order to higher education institutions in the sphere of scientific research for 2022–2024, project No. FZGU-2022-0003.

**Funding:** The study received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of State Contract with universities regarding scientific research in 2022–2024, project No. FZGU-2022-0003.

**For citation:** Morozova N. B., Dontsov A. I., Fedoseeva A. I., Vvedenskii A. V. Hydrogen permeability of the Pd–Pb system foil of various composition. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 85–94. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10977>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10982>

### Simulation of the molecular dynamics of the passage of liposome with cinnarizine through the blood-brain barrier

Yu. A. Polkovnikova<sup>✉</sup>

*Voronezh State University,*

*1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation*

#### Abstract

Liposomal preparations have a number of advantages: they protect the cells of the body from the toxic effects of drugs; prolong the action of the drug introduced into the body; protect medicinal substances from degradation; promote the manifestation of targeted specificity due to selective penetration from blood into tissues; change the pharmacokinetics of drugs, increasing their pharmacological effectiveness; make it possible to create a water-soluble form of a number of medicinal substances, thereby increasing their bioavailability. In this work, studies were carried out for the development of the method for determining the degree of inclusion of cinnarizine used as a corrector of cerebrovascular accidents into liposomes from soy lecithin. The aim of this study was to determine the distance between the membranes of endotheliocytes, which is critical for the passage of a liposome through the blood-brain barrier.

A simulation of changes in the structure of a liposome with cinnarizine located between two cell membranes was carried out using the molecular dynamics method at various distances between the membranes. A square planar fragment of a bilayer phospholipid membrane was assembled using the Internet service Charmm-GUI->Input Generator->Martini Maker->BilayerBuilder (<http://www.charmm-gui.org/?doc=input/mbilayer>). Geometry optimization and molecular dynamics simulation were performed in Gromacs 2019 using Martini 2.2 force field. According to the results of the simulation of coarse-grained molecular dynamics, a liposome from purified soy lecithin with cinnarizine adsorbed on its inner and outer surface is able to maintain integrity, being between the membranes of endotheliocytes at a distance between membranes of more than 8 nm. When the distance between the membranes of endothelial cells is less than 8 nm, the liposome with cinnarizine located between the endotheliocytes can lose its structural integrity due to fusion with the endothelial cell membrane.

As a result of the studies, the distance between the membranes of endotheliocytes was established, at which point the liposome with cinnarizine, located between endotheliocytes, can lose its structural integrity due to fusion with the endothelial cell membrane.

**Keywords:** Molecular dynamics, Liposomes, Cinnarizine, Blood-brain barrier

**For citation:** Polkovnikov Yu. A. Simulation of the molecular dynamics of the passage of liposome with cinnarizine through the blood-brain barrier. *Condensed Matter and Interphases* 2023; 25(1): 95–102. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10982>

**Для цитирования:** Полковникова Ю. А. Моделирование методом молекулярной динамики процесса прохождения липосомы с циннаризином через гематоэнцефалический барьер. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023; 25(1): 95–102. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10982>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10978>

**Study of semi-polar gallium nitride grown on m-sapphire by chloride vapor-phase epitaxy**

P. V. Seredin<sup>1</sup>, N. A. Kurilo<sup>1</sup>, Ali O. Radam<sup>1</sup>, N. S. Builov<sup>1</sup>, D. L. Goloshchapov<sup>1</sup>, S. A. Ivkov<sup>1</sup>, A. S. Lenshin<sup>1</sup>, I. N. Arsentiev<sup>2</sup>, A. V. Nashchekin<sup>2</sup>, Sh. Sh. Sharofidinov<sup>2</sup>, A. M. Mizerov<sup>3</sup>, M. S. Sobolev<sup>3</sup>, E. V. Pirogov<sup>3</sup>, I. V. Semeykin<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

<sup>2</sup>Ioffe Institute,

26 Politehnicheskaya str., Sankt-Petersburg 194021, Russian Federation

<sup>3</sup>Federal State Budgetary Institution of the Highest Education and Science «Sankt-Petersburg National Research Academic University of Russian Academy of Sciences»,

8 Khlopina, str., Bd. 3, A, Sankt-Petersburg 194021, Russian Federation

<sup>4</sup>Research Institute of Electronic Technology,

5 Staryh Bolshevikov str., Voronezh 394033, Russian Federation

**Abstract**

In this study, we analyzed the result of the influence of the non-polar plane of a sapphire substrate on the structural, morphological, and optical properties and Raman scattering of the grown epitaxial GaN film.

It was found that selected technological conditions for the performed chloride-hydride epitaxy let us obtain the samples of structurally qualitative semi-polar wurtzite gallium nitride with (11 $\bar{2}$ 2) orientation on m-sapphire. Using a set of structural and spectral methods of analysis the structural, morphological, and optical properties of the films were studied and the value of residual bi-axial stresses was determined. A complex of the obtained results means a high structural and optical quality of the epitaxial gallium nitride film.

Optimization of the applied technological technique in the future can be a promising approach for the growth of the qualitative GaN structures on m-sapphire substrates.

**Keywords:** GaN, AlN, m-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, chemical vapor-phase epitaxy

**Funding:** The work was performed under financial support of the grant assigned by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (grant № FZGU-2023-0006, № FSRM-2020-0008), as well as by State task of FTI named after A.F. Ioffe.

As for methodology, this study was executed with the support of the Russian Scientific Foundation №19-72-10007.

**Acknowledgments:** Electron-microscopic studies were made with the use of equipment of the Federal Sharing Center «Materials sciences and diagnostics in the advanced technologies», supported by the Ministry of education and science of Russia.

**For citation:** Seredin P. V., Kurilo N. A., Ali O. Radam, Builov N. S., Goloshchapov D. L., Ivkov S. A., Lenshin A. S., Arsentiev I. N., Nashchekin A. V., Sharofidinov Sh. Sh., Mizerov A. M., Sobolev M. S., Pirogov E. V., Semeykin I. V. Study of semi-polar gallium nitride grown on m-sapphire by chloride vapor-phase epitaxy. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 103–111. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10978>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10979>

**Studying the effect of modifying additives on the hydration and hardening of cement composites for 3D printing**

G. S. Slavcheva, O. V. Artamonova, D. S. Babenko, M. A. Shvedova<sup>✉</sup>

Voronezh State Technical University,

84 20-Letiya Oktyabrya ul., Voronezh 394006, Russian Federation

**Abstract**

The development and application of multicomponent multifunctional additives for cement composites is an important research area since the use of such additives allows controlling both the rheological properties of fresh mixtures and the physical and mechanical properties of the hardened composite.

In our study, we used several additives, including metakaolin and xanthan gum together with tetrapotassium pyrophosphate and a SiO<sub>2</sub> based complex additive, to modify cementitious sand-based materials. We studied the peculiarities of the influence of these additives on the technological characteristics of mixtures (plasticity and shape retention) and the processes of setting, hydration, and hardening of the composite materials.

The optimal values of plasticity, for stability, acceleration of hardening were demonstrated by sand-based systems modified with a complex nanosized additive and metakaolin. The hydration products in the such systems are mainly formed from low basic hydroxides. Metakaolin also results in the formation of ettringite. These systems demonstrate the optimal time of the beginning of setting and the maximum strength gain of the modified cementitious sand-based materials at 28 days.



The optimal ratio of indicators of plasticity and shape retention of cement mixtures and the strength of composites based on them obtained by using the studied additives allows us to recommend using these additives in the innovative technologies for 3D-build printing.

**Keywords:** cement hardening systems, modification, modifying additives, hydration process, rheological properties, compressive strength

**Funding:** This research was supported by the Russian Science Foundation, No 22-19-00280, <https://rscf.ru/en/project/22-19-00280/>. The experimental studies have been carried out using the facilities of the Collective Research Center named after Professor Yu.M. Borisov, Voronezh State Technical University, which is partly supported by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation, Project No. 075-15-2021-662.

**For citation:** Slavcheva G. S., Artamonova O. V., Babenko D. S., Shvedova M. A. Studying the effect of modifying additives on the hydration and hardening of cement composites for 3D printing. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 112–124. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10979>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10980>

### The equilibrium shape of rolled out meniscus

A. A. Sokurov<sup>✉</sup>

*Institute of Applied Mathematics and Automation – the filial branch of Federal State Budgetary Scientific Establishment «Federal Scientific Center «Kabardin-Balkar Scientific Center of Russian Academy of Sciences», 89 A Shortanova str., Nalchik 360000, Russian Federation*

#### Abstract

The paper considers the issue of the equilibrium shape of the rolled out capillary meniscus in a homogeneous gravitational field. The approach used in this work differs from the earlier ones, as it takes into account the size dependence of the surface tension. With the help of such models, it will be possible to understand better the behaviour of small capillary bodies and to reveal the effects caused by the size dependence of physical parameters. For the purpose of the study, we propose to use an analogue of the well-known Tolman formula expressing the size dependence of the surface tension for the case of an interface with an arbitrary geometry. Taking into account the size dependence of the surface tension gives us equations which are predictably more complicated than the classical ones. Because of their complex nonlinearity, they cannot be solved by elementary functions, hence numerical methods are applied. The mathematical model of the meniscus is presented in a form that is better suited for numerical modelling of the profiles. We carried out computational experiments to determine the degree and nature of the effect of the parameter responsible for the size dependence of the surface tension on the equilibrium shape of the meniscus. We analysed the special cases when the exact solution of the Laplace equation and the exact relations between the meniscus profile coordinates can be obtained.

**Keywords:** Capillary meniscus, Surface tension, Size dependence, Capillary surface, Laplace equation, Capillary phenomena, Interfaces

**For citation:** Sokurov A. A. The equilibrium shape of rolled out meniscus. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 125–131. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10980>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10983>

### X-ray photoelectron spectroscopy of hybrid 3T3 NIH cell structures with internalized porous silicon nanoparticles on substrates of various materials

S. S. Titova<sup>1✉</sup>, L. A. Osminkina<sup>2,3</sup>, I. S. Kakuliia<sup>1</sup>, O. A. Chuvenkova<sup>1</sup>, E. V. Parinova<sup>1</sup>, S. V. Ryabtsev<sup>1</sup>, R. G. Chumakov<sup>4</sup>, A. M. Lebedev<sup>4</sup>, A. A. Kudryavtsev<sup>3</sup>, S. Yu. Turishchev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University,

*1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation*

<sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University,

*1, 2 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation*

<sup>3</sup>Institute for Biological Instrumentation of Russian Academy of Sciences

*7 Institutskaya ul., Pushchino 142290, Russian Federation*

<sup>4</sup>National Research Center “Kurchatov Institute”,

*1 Akademika Kurchatova pl., Moscow 123182, Russian Federation*

<sup>5</sup>Institute of Theoretical and Experimental Biophysics of Russian Academy of Sciences,

*3 Institutskaya ul., Pushchino 142290, Russian Federation*

#### Abstract

The work is related to the study of a biohybrid material based on mammalian 3T3 NIH mouse fibroblast cells with immobilized porous silicon particles including nanocrystals about 10 nm in size by photoelectron spectroscopy. The influence of the surface material of the substrate on which the biohybrid material is grown on the possibility of conducting studies of the physico-chemical state of the developed surface is studied.

Nickel as well as gold and titanium, known for their biocompatibility, were used as surface materials for cell growth and subsequent internalization of silicon particles. The method of optical microscopy in the reflected light mode was used to assess the distribution of cells on surfaces. It is shown that the nickel surface is not suitable for the synthesis and subsequent studies of biohybrid structures. At the same time, on the surface of gold and titanium, cellular material and structures based on it are available for measurements, including by photoelectron spectroscopy, a high-precision method for studying the atoms charge state and the physico-chemical state of the surface as a whole. The X-ray photoelectronic spectra show all the main components expected to be detected after drying and subsequent vacuuming of the studied objects: the surface material of the substrates and arrays of cell cultures grown on the substrates. No signal from silicon atoms was detected on the nickel surface. In the case of a gold surface, the proximity of the binding energies of the gold core levels (substrate) and silicon (internalized particles) leads to the fact that the signal of gold atoms, which is significant in its intensity, does not allow detecting a signal from silicon atoms, which is weaker in intensity. The signal of silicon atoms in biohybrid structures is reliably detected only when using titanium substrates, including for a control sample containing porous silicon nanoparticles without incubation in cells. Thus, it is shown that the surface of the titanium foil can be used for studies by photoelectron spectroscopy of a biohybrid material based on mammalian 3T3 NIH mouse fibroblast cells with immobilized porous silicon particles.

The obtained result is important for high-precision diagnostics of the physico-chemical state of biohybrid materials and structures based

on them with a low content of silicon atoms when solving problems of studying the compatibility and possibilities of using silicon nanomaterials for medical, including therapeutic and other applications.

**Keywords:** Biohybrid material, Porous Silicon Nanoparticles, X-ray photoelectron Spectroscopy, Mammalian Cells

**Funding:** The study was supported by Russian Science Foundation (Project 19-72-20180). The study is supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russia under Agreement N 075-15-2021-1351 in part of X-ray photoelectron spectra measurements methodology.

**For citation:** Titova S. S., Osminkina L. A., Kakuliia I. S., Chuvenkova O. A., Parinova E. V., Ryabtsev S. V., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Kudryavtsev A. A., Turishchev S. Yu. X-ray photoelectron spectroscopy of hybrid 3T3 NIH cell structures with internalized porous silicon nanoparticles on substrates of various materials. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 132–138. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10983>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10981>

**The effect of current density on the structure of nickel electrolytic foams and their catalytic properties during hydrogen production**

T. S. Trofimova<sup>✉</sup>, T. N. Ostanina, V. M. Rusoi, E. A. Mazurina

Ural Federal University,

19 Mira str., Ekaterinburg 620002, Russian Federation

**Abstract**

The effect of current density on the regularities of nickel foam deposition processes has been studied. Porous nickel foams were obtained by electrochemical deposition in the galvanostatic mode at current densities of 0.3, 0.6, 0.9, and 1.2 A cm<sup>-2</sup>. The obtained deposits were characterized by high porosity and well adherence to the substrate material. The electrolytic foams had macro- and micropores.

The features of the formation of the macropore system have been studied. It has been established that at low hydrogen evolution rates, a gradual formation of a porous structure occurs. While at higher rates, the formation of the matrix structure ends in the first minutes of electrolysis. It was shown that the log-normal distribution can be used to describe the formation of a hydrogen template as a system of macropores in electrolytic nickel foams over a wide range of current densities. A technique for the estimation of nickel foam macroporosity based on the data on the fraction of the surface occupied by macropores is proposed. The total porosity of deposits was calculated based on the data on the mass and volume of electrolytic foams. The catalytic activity of the obtained porous electrodes towards the hydrogen evolution reaction was analysed in an alkali solution. The value of depolarization at a current density of 0.3 A·cm<sup>-2</sup> was used as a criterion for the efficiency of nickel foams. The value of depolarization for the obtained deposits varies in a wide range from 170 to 400 mV and strongly depends on the conditions of foam synthesis and their thickness.

It has been established that nickel foams obtained at 1.2 A·cm<sup>-2</sup> exhibit the best catalytic properties due to their uniform structure characterized by a large number of macropores evenly distributed throughout the foam volume. This ensures maximum access of the reacting particles to the electrode surface.

**Keywords:** Porosity, Nickel, Electrodeposition, Catalytic properties, Depolarization

**Funding:** This work is performed in the frame of the State Assignment number N<sup>o</sup>075-03-2022-011 dated 14.01.2022 (FEUZ-2020-0037).

**For citation:** Trofimova T. S., Ostanina T. N., Rusoi V. M., Mazurina E. A. The effect of current density on the structure of nickel electrolytic foams and their catalytic properties during hydrogen production. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 139–148. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10981>