

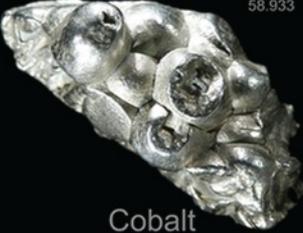
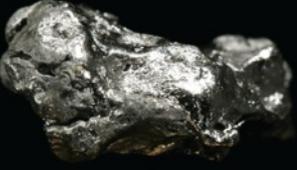
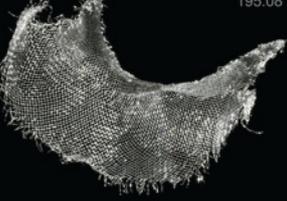
Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Condensed Matter and Interphases

PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том
Vol. 25, No. 2
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, № 2, 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

Дата выхода в свет 30.06.2023

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 16,0

Тираж 50 экз. Заказ 407

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)

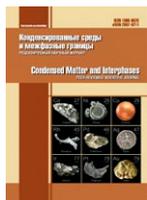
ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

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

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<i>Гончарова С. С., Редько Ю. А., Лавлинская М. С., Сорокин А. В., Холявка М. Г., Кондратьев М. С., Артюхов В. Г.</i>	173	<i>Перепелица А. С., Асланов С. В., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Гревцева И. Г., Латышев А. Н., Кондратенко Т. С.</i>	215
Биокатализаторы на основе ассоциатов папаина с наночастицами хитозана		Фотосенсибилизация активных форм кислорода наночастицами диоксида титана, декорированными квантовыми точками PbS	
<i>Гревцева И. Г., Смирнов М. С., Чирков К. С., Овчинников О. В.</i>	182	<i>Самойлов А. М., Копытин С. С., Ивков С. А., Ратьков Е. А., Тутов Е. А.</i>	225
Рекомбинационная и экситонная люминесценция коллоидных квантовых точек PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты		Влияние условий синтеза на кристаллическую структуру нанопленок оксида палладия (II)	
<i>Гурченко В. С., Мазинов А. С., Смирнов М. С., Гревцева И. Г., Нестеренко Л. П., Овчинников О. В.</i>	190	<i>Сушкова Т. П., Семенова Г. В., Проскурина Е. Ю.</i>	237
Фотоэлектрический отклик в сэндвич-структурах на основе конденсированных слоев квантовых точек Ag ₂ S, пассивированных тиогликолевой кислотой		<i>Томина Е. В., Во Куанг Май, Куркин Н. А., Дорошенко А. В., Нгуен Ань Тьен, Синельников А. А.</i>	249
<i>Ляпун Д. В., Кружilin А. А., Шевцов Д. С., Потапов А. Ю., Шихалиев Х. С.</i>	198	<i>Федоров П. П., Чернова Е. В.</i>	
Сравнение ингибирующей активности 3-алкил- и 3-гидроксиалкил-5-амино-1H-1,2,4-триазолов в отношении коррозии меди в хлоридсодержащих средах		Фазовые диаграммы систем диоксида циркония с оксидами иттрия и скандия	
<i>Паринова Е. В., Антипов С. С., Sivakov V., Беликов Е. А., Чувенкова О. А., Какулия Ю. С., Требунских С. Ю., Скоробогатов М. С., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Артюхов В. Г., Турищев С. Ю.</i>	207	<i>Харина А. Ю., Чарушина О. Е., Елисеева Т. В.</i>	268
Локализация молекул белка Dps <i>E.coli</i> в матрице нитевидного кремния по данным растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии		Органическое отравление анионообменной и биполярной мембран при разделении аминокислоты и сахарозы методом электродиализа	
		<i>Четверикова А. Г., Макаров В. Н., Каныгина О. Н., Серегин М. М., Строганова Е. А.</i>	277
		Коррекция структурной формулы каолинита Оренбургской области спектроскопическими методами	
		<i>Аширов Г. М., Бабанлы К. Н., Машадиева Л. Ф., Юсубов Ю. А., Бабанлы М. Б.</i>	292
		Фазовые равновесия в системе Ag ₂ S–Ag ₈ GeS ₆ –Ag ₈ SiS ₆ и некоторые свойства твердых растворов	
		Аннотации на английском языке	302



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 577.325:602.1

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11098>

Биокатализаторы на основе ассоциатов папаина с наночастицами хитозана

С. С. Гончарова¹, Ю. А. Редько¹, М. С. Лавлинская^{1,2}, А. В. Сорокин^{1,2}, М. Г. Холявка^{1,2}✉, М. С. Кондратьев^{1,3}, В. Г. Артюхов¹

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

²Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская, 33, Севастополь 299053, Российская Федерация

³Институт биофизики клетки Российской академии наук,
ул. Институтская, 3, Пущино 142290, Российская Федерация

Аннотация

Работа направлена на разработку и исследование биокатализаторов на основе ассоциатов папаина с наночастицами хитозана. Получены наночастицы среднемолекулярного и высокомолекулярного хитозанов без и с добавлением аскорбиновой кислоты.

При образовании ассоциатов папаина с наночастицами, сформированными в присутствии аскорбиновой кислоты, его каталитическая способность увеличилась на 3 % для среднемолекулярного хитозана и на 16 % для высокомолекулярного хитозана. Свободный фермент после 168 часов инкубации в 0.05 М трис-НСI буфере (рН 7.5) при 37 °С сохранял 15 % каталитической активности, в то время как ассоциаты с наночастицами хитозана проявляли ~ 30 %, а комплекс папаина с наночастицами хитозана, полученными с добавлением аскорбиновой кислоты, – 40 % своей каталитической способности.

Смоделированы связи и взаимодействия, образующиеся внутри комплекса хитозан-аскорбиновая кислота-папаин. Предлагаемые нами биокатализаторы обладают высокими возможностями для эффективного использования в области косметологии, биомедицины и фармации.

Ключевые слова: наночастицы, папаин, хитозан, ассоциирование

Благодарности: Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда, проект №21-74-20053.

Для цитирования: Гончарова С. С., Редько Ю. А., Лавлинская М. С., Сорокин А. В., Холявка М. Г., Кондратьев М. С., Артюхов В. Г. Биокатализаторы на основе ассоциатов папаина с наночастицами хитозана. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 173–181. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11098>

For citation: Goncharova S. S., Redko Yu. A., Lavlinskaya M. S., Sorokin A. V., Holyavka M. G., Kondratyev M. S., Artyukhov V. G. Biocatalysts based on papain associates with chitosan nanoparticles. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 173–181. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11098>

✉ Холявка Марина Геннадьевна, e-mail: holyavka@rambler.ru

© Гончарова С. С., Редько Ю. А., Лавлинская М. С., Сорокин А. В., Холявка М. Г., Кондратьев М. С., Артюхов В. Г., 2023



1. Введение

Наночастицы представляют собой высокодисперсные, как правило, сферические частицы с размерами, не превышающими 100 нм. Наночастицы обладают уникальными свойствами, благодаря которым их используют в биомедицине. Перспективным является применение полимерных наночастиц в качестве носителей генов и лекарственных средств, способных контролируемо высвобождать и доставлять адресно биологически активные вещества [1].

Свойства наночастиц отличаются от свойств макромолекул. Они обладают высокой удельной поверхностью, приводящей к увеличению дисперсности, которая влияет на скорость и способность препарата усваиваться системами организма. Благодаря большой площади раздела фаз наночастицы характеризуются высокими показателями сорбции лекарственных препаратов, что способствует более рациональному использованию последних [2, 3]. Наночастицы являются энергонасыщенными системами. Молекулы или атомы, находящиеся на поверхности раздела фаз, приводят к возникновению избыточной поверхностной энергии. Наночастицы для минимизации поверхностной энергии эффективно взаимодействуют с любыми химическими соединениями и быстро связываются друг с другом.

Свойства наночастиц являются «коллективными» и определяются не отдельно взятой частицей, а ансамблем частиц, распределенных в среде диспергирования, поэтому особенности микроокружения являются определяющим фактором свойств лекарственных средств [4].

Одним из перспективных материалов для создания систем доставки является хитозан. Хитозан – модифицированный природный полиамино- β -гликозид, обладающий биodeградируемостью, антибактериальным и противогрибковым действием [5–7]. Полимер характеризуется высокой мукоадгезивностью и является неиммунным [8].

Протеазы применяются во многих областях производства, например, пищевой и фармацевтической промышленности, а также в медицине. Среди наиболее используемых протеаз растительного происхождения стоит отметить папаин [9, 10].

Папаин (КФ 3.4.22.2) – протеолитический фермент, выделяемый из кожуры плодов незрелой папайи (*Carica papaya*). Фермент относится к цистеиновым протеазам, стабилен в широком диапазоне условий даже при высоких темпера-

турах и значениях pH 3–12. Папаин обладает антибактериальным, антиоксидантным противоопухолевым действиями. Комплексы папаина применяются в качестве фармацевтического адъюванта [11–14].

Основным недостатком растворимых форм протеолитических ферментов является их быстрая инактивация вследствие протеолиза. Одним из способов повышения стабильности протеаз является их ассоциирование с наночастицами.

В связи с вышесказанным, цель настоящей работы – разработка биокатализаторов на основе ассоциатов папаина с наночастицами хитозана и исследование их каталитической активности.

2. Экспериментальная часть

Объектом исследования в работе являлся папаин, в качестве субстрата для гидролиза был выбран азоказеин (Sigma, США). Наночастицы получали из хитозанов – среднемолекулярного (СМ, 200 кДа) и высокомолекулярного (ВМ, 350 кДа) (ЗАО «Биопрогресс», Россия).

Наночастицы хитозана получали следующим образом: 300 мг хитозана растворяли в 100 мл 0.3%-го раствора уксусной кислоты при механическом перемешивании, далее добавляли 3%-й раствор NaOH со скоростью 5 мл/мин при постоянном перемешивании до образования осадка белого цвета и значения pH среды выше 11. Раствор пропускали через фильтр (размер пор 0.45 мкм), осадок промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH, помещали в 100 мл дистиллированной воды и обрабатывали ультразвуком на дезинтеграторе Qsonica Sonicators (Япония) в течение 10 мин (40 кГц). Для получения наночастиц в присутствии аскорбиновой кислоты добавляли 50 мг последней в раствор хитозана в уксусной кислоте до внесения к нему раствора NaOH. Остальные манипуляции проводились аналогичным образом, как описано выше.

Ассоциаты наночастиц с папаином получали согласно методике, описанной в [15] и апробированной в работах [16–18].

Протеазную активность полученных препаратов измеряли, как описано в [19].

Для определения размеров и поверхностных зарядов ассоциатов наночастиц с папаином использовали установку Nano Zetasizer ZS (Malvern Instruments, США), оснащенную He/Ne-лазером мощностью 4 мВт с $\lambda = 632.8$ нм, угол рассеяния составлял 173° .

In silico исследование связей и взаимодействий, образующихся внутри комплекса хитозан-аскорбиновая кислота-папаин, проводили путем гибкого молекулярного докинга в пакете Autodock Vina (<https://sourceforge.net/projects/autodock-vina-1-1-2-64-bit/>) с использованием трехмерной структуры папаина (PDB ID: 9PAP, <https://www.rcsb.org/structure/9PAP>). Подготовку модели структуры энзима и оптимизацию матрицы полимера-носителя проводили, как описано в [20].

3. Результаты и их обсуждение

В первой серии экспериментов мы определили размеры и дзета-потенциал ассоциатов наночастиц хитозана до и после ассоциации с папаином. Параметры ассоциатов папаина с наночастицами представлены в табл. 1. Медианное значение дзета-потенциала всех типов наночастиц составило 0 мВ. Отчетливо видно, что ассоциаты папаина с наночастицами средне- и высокомолекулярного хитозанов, полученными в присутствии аскорбиновой кислоты, существенно отличаются по размерам от ассоциатов с частицами, сформированными без аскорбиновой кислоты. При взаимодействии наночастиц среднемолекулярного хитозана с папаином размеры ассоциатов превышают размеры свободных наночастиц в большей степени – в 42 и 13 раз для частиц, сформированных при отсутствии и в присутствии аскорбиновой кислоты соответственно, тогда как для наночастиц высокомолекулярного хитозана при ассоциировании с папаином увеличение размеров комплексов составило лишь 6 и 8 раз, по сравнению со свободными наночастицами. Исходя из полученных значений размеров ассоциатов папаина с наночастицами

хитозана, можно предположить, что адсорбция белка на поверхности наночастиц сопровождается образованием многослойных структур.

При образовании комплекса папаина с наночастицами средне- и высокомолекулярного хитозанов, полученными без добавления аскорбиновой кислоты, активность ассоциированных препаратов составляла 94 и 97 % соответственно от тех же значений для нативного энзима. При формировании комплексов папаина с наночастицами, полученными в присутствии аскорбиновой кислоты, протеолитическая способность фермента увеличилась на 3 % для среднемолекулярного хитозана и на 16 % для высокомолекулярного хитозана (рис. 1). Более высокому проценту сохранения активности папаина в комплексе с наночастицами хитозана, сформированными в присутствии аскорбиновой кислоты, по всей видимости, способствуют антиоксидантные функции этой кислоты по отношению к биокатализатору [21, 22].

Известно, что активный центр папаина содержит остаток цистеина, сульфгидрильная группа которого совершает нуклеофильную атаку на субстрат в процессе его гидролиза. Кроме того, SH-группа является мощным восстановителем и поэтому легко подвергается окислению под действием кислорода воздуха. В литературе имеется информация об активации папаина путем введения различных восстановителей, например, цистеина [23] и других SH-содержащих соединений [24]. Таким образом, более высокую активность ассоциатов папаина с наночастицами хитозана, полученными в присутствии аскорбиновой кислоты, можно связать с ее восстанавливающим действием на сульфгидрильную группу активного центра. Более того, есть со-

Таблица. 1. Параметры наночастиц и ассоциатов папаина с наночастицами средне- и высокомолекулярного хитозанов

Исследуемый образец	Средний размер, нм	Диапазон размеров, нм
Наночастицы хитозана		
среднемолекулярного	12	7–21
среднемолекулярного с аскорбиновой кислотой	21	14–59
высокомолекулярного	33	18–79
высокомолекулярного с аскорбиновой кислотой	38	28–79
Ассоциаты папаина с наночастицами хитозана		
среднемолекулярного	499	164–1281
среднемолекулярного с аскорбиновой кислотой	267	91–712
высокомолекулярного	200	105–396
высокомолекулярного с аскорбиновой кислотой	321	105–825

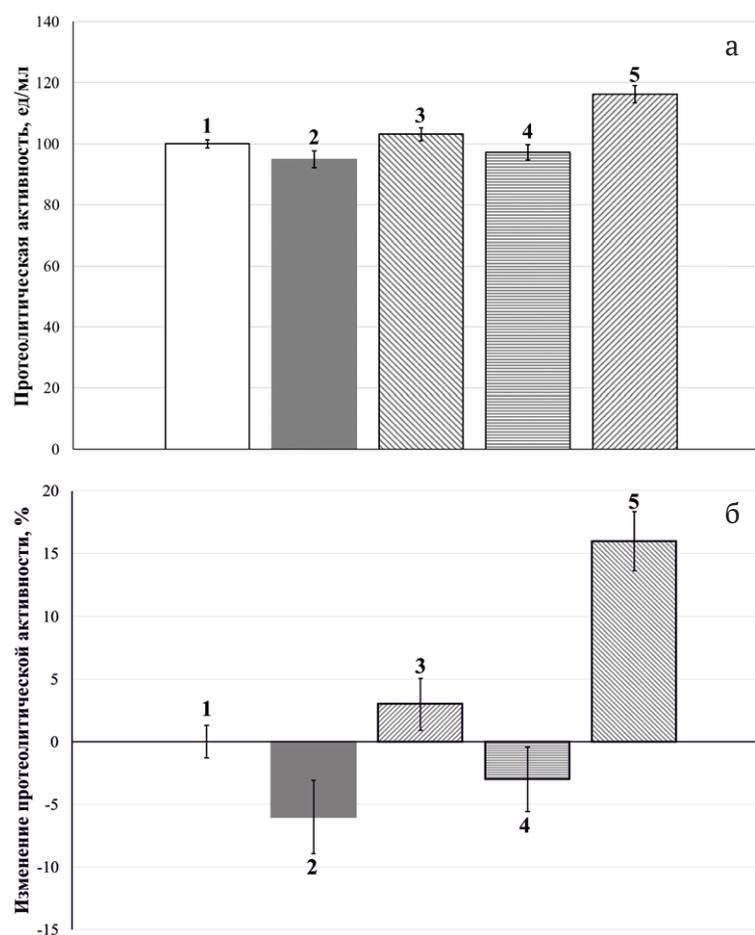


Рис. 1. Каталитическая активность папаина, ед/мл (А) и ее изменение, % (Б): растворимый папаин (1); папаин, ассоциированный с наночастицами среднемoleкулярного хитозана (2); папаин с наночастицами среднемoleкулярного хитозана, полученными с добавлением аскорбиновой кислоты (3); папаин, ассоциированный с наночастицами высокомолекулярного хитозана (4); папаин с наночастицами высокомолекулярного хитозана, полученными с добавлением аскорбиновой кислоты (5). За 100 % принята активность свободного папаина при оптимальных условиях гидролиза

общения о влиянии аскорбиновой кислоты [25] или ее сочетания с ионами Fe^{2+} [26] или Cu^{2+} [27] на протеолитическую активность нативного папаина. Также стоит отметить, что аскорбиновая кислота низкотоксична, широко используется в медицинской практике, что делает возможным применение содержащих ее ферментных препаратов в биомедицине и фармации.

В ходе выполнения экспериментов по определению остаточной активности папаина при 37 °С в 0.05 М трис-НСl буфере с рН 7.5 свободного и ассоциированного с наночастицами средне- и высокомолекулярного хитозанов, полученными без и с добавлением аскорбиновой кислоты, в течение 7 дней происходило снижение активности всех испытуемых образцов.

Раствор нативного папаина после инкубации продолжительностью 168 часов сохранял 15 % от

своей начальной протеолитической активности, его комплексы с наночастицами средне- и высокомолекулярного хитозанов, сформированными без добавления аскорбиновой кислоты, проявляли соответственно 29 и 34 % своей способности гидролизовать азоказеин, в то время как ассоциаты с наночастицами средне- и высокомолекулярного хитозанов, созданными с добавлением аскорбиновой кислоты, сохраняли 40 и 43 % их протеолитической активности соответственно (рис. 2).

Ассоциаты папаина и наночастиц обоих типов хитозана, созданных как без, так и с добавлением аскорбиновой кислоты, были более стабильны, чем свободный фермент, начиная с 4 часов инкубации в 0.05 М трис-НСl буфере с рН 7.5 при 37 °С. Таким образом, комплексообразование с наночастицами хитозана более

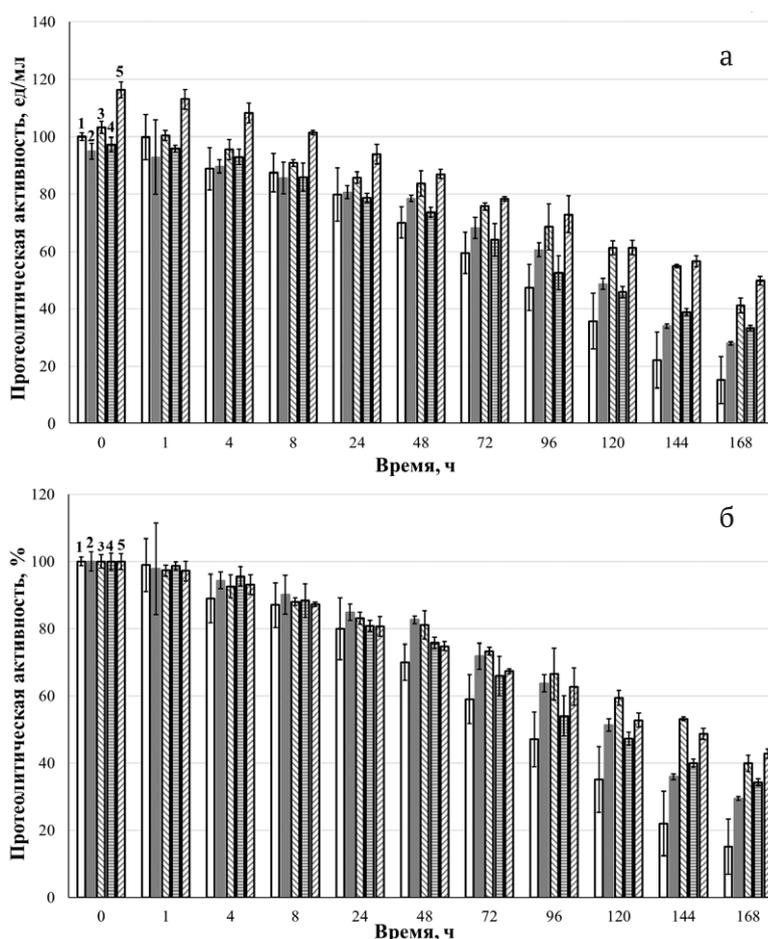


Рис. 2. Остаточная каталитическая активность папаина после инкубации образцов при 37 °С (А – в ед/мл раствора или суспензии, Б – в % от первоначального уровня): 1 – свободный папаин; 2 – папаин, ассоциированный с наночастицами среднемoleкулярного хитозана; 3 – папаин, ассоциированный с наночастицами среднемoleкулярного хитозана, полученными с добавлением аскорбиновой кислоты; 4 – папаин, ассоциированный с наночастицами высокомолекулярного хитозана; 5 – папаин, ассоциированный с наночастицами высокомолекулярного хитозана, полученными с добавлением аскорбиновой кислоты. Протеолитическую активность образцов, наблюдаемую без их предварительной инкубации и при оптимальных условиях гидролиза, принимали за 100 %

эффективно повышает стабильность папаина, чем ассоциирование фермента в аналогичных условиях с микрочастицами хитозана, при котором эффекты стабилизации протеолитической активности выявляются как минимум после 96 часов инкубации в 0.05 М трис-НСl буфере с рН 7.5 при 37 °С [16].

Для объяснения эффектов сохранения активности папаина в комплексе с наночастицами хитозана, сформированными в присутствии аскорбиновой кислоты, на более высоком уровне и повышения стабильности фермента в названном комплексе при инкубации при 37 °С нами были смоделированы связи и взаимодействия, образующиеся внутри конъюгата хитозан-аскорбиновая кислота-папаин (рис. 3). Из результатов

in silico исследования взаимодействия тройной системы хитозан-аскорбиновая кислота-папаин также следует, что непосредственно с цистеином, входящим в состав активного центра (Cys25), аскорбиновая кислота не взаимодействует. Однако тот факт, что она вступает посредством углеродного скелета в гидрофобные взаимодействия с каталитически значимым остатком гистидина (His159), указывает на близость расположения молекулы потенциального восстановителя к сульфгидрильной группе и также подтверждает гипотезу о восстанавливающем эффекте аскорбиновой кислоты по отношению к активному центру папаина. Кроме того, аскорбиновая кислота имеет некоторые преимущества перед другими типами восстановителей для

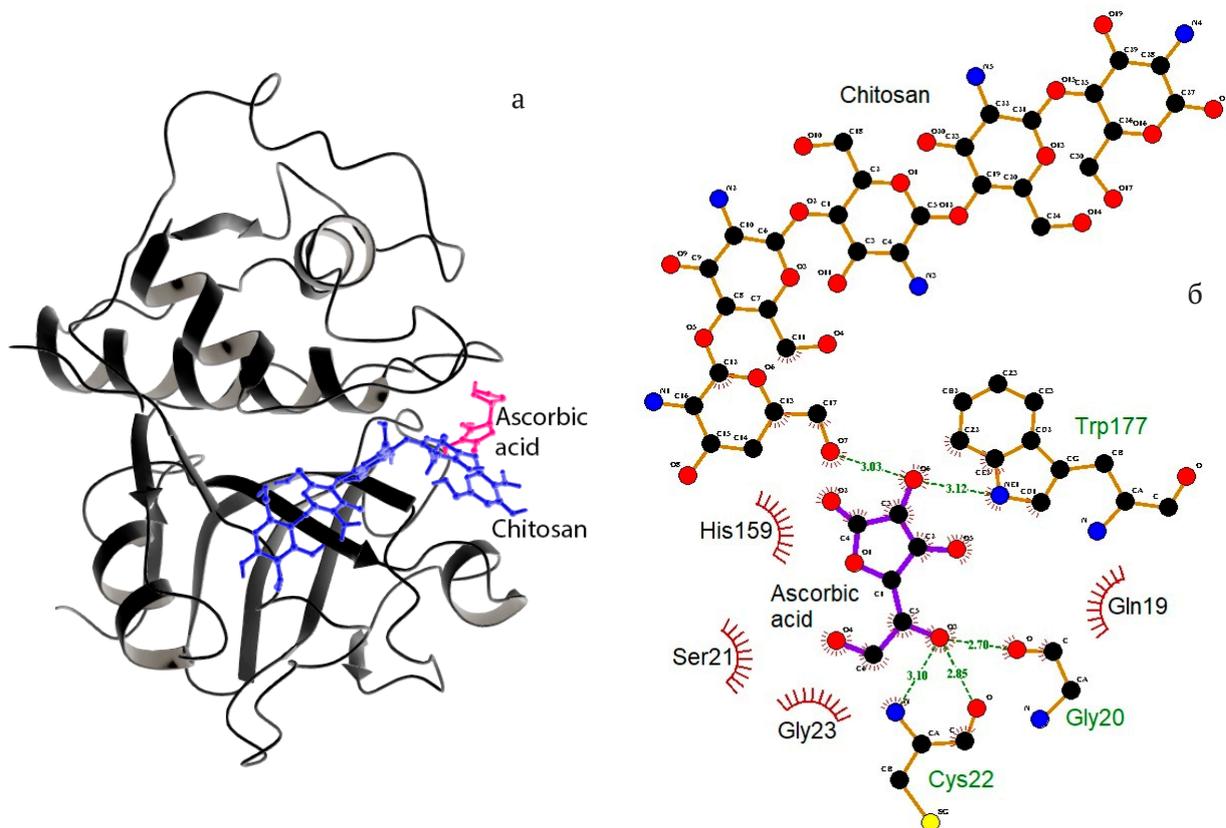


Рис. 3. Топология комплекса хитозан-аскорбиновая кислота-папаин (А) и связи и взаимодействия между компонентами названной системы, пунктирными линиями обозначены водородные связи, длина которых приведена в Å (Б)

косметологии, биомедицины и фармации: является кофактором для ряда ферментов, участвующих в биосинтезе коллагена, необходима для заживления ран и восстановления костей [28], вовлечена в синтез тироксина, метаболизм аминокислот [21], играет важную роль в системе антиоксидантной защиты, иммунной компетентности и в укреплении устойчивости организма к инфекции, предотвращает мутации ДНК и может быть важным элементом при лечении некоторых видов рака и хронических заболеваний [29]. Известно, что аскорбат хитозана обладает более высокой антибактериальной активностью против *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*, чем хитозан, что, вероятно, замедляет микробную деградацию папаина при физиологических условиях (37 °С, pH 7.5) [30].

4. Заключение

Таким образом, в ходе проделанной работы нам удалось получить ассоциаты папаина с наночастицами среднемолекулярного и высокомолекулярного хитозанов, сформированными без и с добавлением аскорбиновой кислоты. Последние

показали более высокие значения протеолитической активности по отношению к азоказеину.

Установлено, что ассоциаты папаина с наночастицами обоих типов хитозанов, полученными в присутствии аскорбиновой кислоты, существенно отличаются по размерам от ассоциатов с частицами, сформированными без нее, а комплексы папаина с частицами среднемолекулярного хитозана превышают размеры свободных наночастиц в большей степени, чем ассоциаты фермента с частицами высокомолекулярного хитозана.

При определении стабильности комплексов наночастиц хитозана и папаина выявлялось снижение протеолитической активности образцов в течение семи суток. Ассоциирование с наночастицами хитозана, особенно с частицами, полученными в присутствии аскорбиновой кислоты, повышало устойчивость папаина.

Для объяснения эффектов сохранения активности папаина в комплексе с наночастицами хитозана *in silico* были изучены взаимодействия тройной системы хитозан-аскорбиновая кислота-папаин. Установлено, что непосредственно с

Cys25 в составе активного центра папаина аскорбиновая кислота не образует связей, но вступает в гидрофобные взаимодействия с каталитически значимым аминокислотным остатком – His159, что доказывает близость расположения молекулы потенциального восстановителя к сульфгидрильной группе и подтверждает гипотезу о восстанавливающем эффекте аскорбиновой кислоты по отношению к активному центру папаина.

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

- Hillaireau N., Couvreur P. Nanocarriers' entry into the cell: relevance to drug delivery. *Cellular and Molecular Life Sciences*. 2009;66: 2873–2896. <https://doi.org/10.1007/s00018-009-0053-z>
- Ашуров Н. Ш., Югай С. М., Шахобутдинов С. Ш., Кулумбетов А. С., Атаханов А. А. Физико-химические исследования структуры наночастиц хитозана и аскорбат хитозана. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2022; 2: 227–231. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=48176311>
- Медведева И. В., Медведева О. М., Студенок А. Г., Студенок Г. А., Цейтлин Е. М. Новые композитные материалы и процессы для химических, физико-химических и биохимических технологий водоочистки. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2023;66(1): 6–27. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236601.6538>
- Egebro Birk S., Boisen A., Hagner Nielsen L. Polymeric nano- and microparticulate drug delivery systems for treatment of biofilms. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2021;174: 30–52. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2021.04.005>
- Маевская Е. Н., Дресвянина Е. Н., Шабунин А. С., ... Зиновьев Е. В. Получение и исследование свойств гемостатических материалов на основе хитозана и наночастиц хитина. *Российские нанотехнологии*. 2020;15(4): 493–504. <https://doi.org/10.1134/S199272232004007X>
- Колесов С. В., Гурина М. С., Мударисова Р. Х. Закономерности и особенности образования водных нанодисперсий интерполиэлектролитных комплексов на основе хитозана и сукцинамида хитозана. *Журнал общей химии*. 2018;88(8): 1376–1380. <https://doi.org/10.1134/S0044460X1808022X>
- Cheung R., Ng T., Wong J., Chan W. Chitosan: an update on potential biomedical and pharmaceutical applications. *Marine Drugs*. 2015;13: 5156–5186. <https://doi.org/10.3390/md13085156>
- Попова Е. В., Тихомирова В. Е., Безнос О. В., Григорьев Ю. В., Чеснокова Н. Б., Кост О. А. Хитозановые наночастицы - система доставки лекарств в передний отдел глаза. *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. 2023;64(2) 141–151. <https://doi.org/10.55959/MSU0579-9384-2-2023-64-2-141-151>
- Silva-López R. E., Gonçalves R. N. Therapeutic proteases from plants: biopharmaceuticals with multiple applications. *Journal of Applied Biotechnology & Bioengineering*. 2019;6(2): 101–109. <https://doi.org/10.15406/jabb.2019.06.00180>
- Pankova S. M., Sakibaev F. A., Holyavka M. G., Artyukhov V. G. A possible role of charged amino-acid clusters on the surface of cysteine proteases for preserving activity when binding with polymers. *Biophysics*. 2022;67(1): 8–14. <https://doi.org/10.1134/S0006350922010146>
- Hu R., Chen G., Li Y. Production and characterization of antioxidative hydrolysates and peptides from corn gluten meal using papain, ficin, and bromelain. *Molecules*. 2020;25(18): 4091. <https://doi.org/10.3390/molecules25184091>
- Koroleva V. A., Olshannikova S. S., Holyavka M. G., Artyukhov V. G. Thermal inactivation of cysteine proteases: the key stages. *Biophysics*. 2021;66(3): 364–372. <https://doi.org/10.1134/S0006350921030088>
- Kong Y. R., Jong Y. X., Balakrishnan M., ... Khaw K. Y. Beneficial role of *Carica papaya* extracts and phytochemicals on oxidative stress and related diseases: a mini review. *Biology*. 2021;10(4): 20. <https://doi.org/10.3390/biology10040287>
- Semashko T. A., Lysogorskaya E. N., Okse-noit E. S., Bacheva A. V., Filippova I. Yu. Chemoenzymatic synthesis of new fluorogenous substrates for cysteine proteases of the papain family. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2008;34(3): 339–343. <https://doi.org/10.1134/S1068162008030151>
- Szeto Y. S., Hu Z. *Method for preparing chitosan nano-particles*. Patent no US2008/0234477 A1. Publ. 25.09.2008.
- Ольшанникова С. С., Редько Ю. А., Лавлинская М. С., Сорокин А. В., Холявка М. Г., Артюхов В. Г. Получение и оценка стабильности по уровню ферментативной активности комплексов папаина с микрочастицами хитозана. *Химико-фармацевтический журнал*. 2021;55(11): 51–55. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2021-55-11-51-55>
- Королева В. А., Холявка М. Г., Ольшанникова С. С., Артюхов В. Г. Разработка методики получения комплексов фицина с наночастицами хито-

зана с высоким уровнем протеолитической активности. *Биофармацевтический журнал*. 2018;10(4): 36–40. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=36834674>

18. García-Carreño F. L. The digestive proteases of langostilla (*pleuroncodes planipes*, decapoda): their partial characterization, and the effect of feed on their composition. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Comparative Biochemistry*. 1992;103: 575–578. [https://doi.org/10.1016/0305-0491\(92\)90373-Y](https://doi.org/10.1016/0305-0491(92)90373-Y)

19. Sabirova A. R., Rudakova N. L., Balaban N. P., ... Sharipova M. R. A novel secreted metzincin metalloproteinase from *Bacillus intermedius*. *FEBS Letters*. 2010;584 (21): 4419–4425. <https://doi.org/10.1016/j.febslet.2010.09.049>

20. Olshannikova S. S., Malykhina N. V., Lavlinskaya M. S., ... Artyukhov V. G. Novel immobilized biocatalysts based on cysteine proteases bound to 2-(4-acetamido-2-sulfanilamide) chitosan and research on their structural features. *Polymers*. 2022;14: 3223. <https://doi.org/10.3390/polym14153223>

21. Burri B., Jacob R. *Human metabolism and the requirement for vitamin C*. In: *Vitamin C in health and disease*. Packer L., Fuchs J. (eds.). New York: Marcel Dekker Inc., 1997; 25–58.

22. Arrigoni O., De Tullio M. C. Ascorbic acid: much more than just an antioxidant. *Biochimica et Biophysica Acta*. 2002;1569: 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0304-4165\(01\)00235-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4165(01)00235-5)

23. Homaei A. A., Sajedi R. H., Sariri R., Seyfzadeh S., Stevanto R. Cysteine enhances activity and stability of immobilized papain. *Amino Acids*. 2010;38: 937–942. <https://doi.org/10.1007/s00726-009-0302-3>

24. Storer A. C., Menrad R. Chapter 419 – Papain. In: *Handbook of Proteolytic Enzymes*. Rawlings N. D., Salvesen G. (eds.). Academic Press; 2013. Vol. 2, pp. 1858–1861. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-382219-2.00418-x>

25. Kyoichi O., Ohnishi T., Tanaka S. Activation and inhibition of papain. *The Journal of Biochemistry*. 1962;51(5): 372–374. <https://doi.org/10.1093/oxford-journals.jbchem.a127547>

26. Purr A. The activation phenomena of papain and cathepsin. *Biochemical Journal*. 1935;29(1): 13–20. <https://doi.org/10.1042/bj0290013>

27. Kanazawa H., Fujimoto S., Ohara A. On the mechanism of inactivation of active papain by ascorbic acid in the presence of cupric ions. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*. 1994;17(6): 789–793. <https://doi.org/10.1248/bpb.17.789>

28. Rebouche C. J. Ascorbic acid and carnitine biosynthesis. *The American Journal of Clinical Nutrition*.

1991;54(6): 1147S–1152S. <https://doi.org/10.1093/ajcn/54.6.1147s>

29. Carr A. C., Frei B. Toward a new recommended dietary allowance for vitamin C based on antioxidant and health effects in humans. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 1999;69(6): 1086–1107. <https://doi.org/10.1093/ajcn/69.6.1086>

30. Gegel N. O., Zudina I. V., Malinkina O. N., Shipovskaya A. B. Effect of ascorbic acid isomeric forms on antibacterial activity of its chitosan salts. *Microbiology*. 2018;87(5): 732–737. <https://doi.org/10.1134/S0026261718050107>

Информация об авторах

Гончарова Светлана Сергеевна, м. н. с. кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3381-2008>

Olshannikovas@gmail.com

Редько Юлия Александровна, магистрант кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

Лавлинская Мария Сергеевна, к. х. н., с. н. с. кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет, с. н. с. НИЛ «Биоресурсный потенциал приморской территории», Севастопольский государственный университет (Севастополь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9058-027X>

maria.lavlinskaya@gmail.com

Сорокин Андрей Викторович, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, м. н. с. кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет, м. н. с. НИЛ «Биоресурсный потенциал приморской территории», Севастопольский государственный университет (Севастополь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5268-9557>

andrew.v.sorokin@gmail.com

Холявка Марина Геннадьевна, д. б. н., профессор кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация), профессор кафедры «Физика» Севастопольского государственного университета (Севастополь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1390-4119>

holyavka@rambler.ru

Кондратьев Максим Сергеевич, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией структуры и динамики биомолекулярных систем, Институт биофизики клетки РАН – обособленное подразделение ФИЦ «Пушкинский научный центр биологических исследований РАН» (Пушино, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6717-4206>
ma-ko@bk.ru

Артюхов Валерий Григорьевич, д. б. н., профессор, заведующий кафедрой биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5872-8382>
artyukhov@bio.vsu.ru

Поступила в редакцию 03.10.2022; одобрена после рецензирования 15.11.2022; принята к публикации 23.11.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 535.37

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11099>

Рекомбинационная и экситонная люминесценция коллоидных квантовых точек PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты

И. Г. Гревцева, М. С. Смирнов, К. С. Чирков, О. В. Овчинников✉

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

Аннотация

В работе представлены результаты исследований закономерностей ИК люминесценции коллоидных квантовых точек PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты.

Люминесценция образца записывалась с помощью InGaAs фотоприёмника PDF 10C/M (ThorlabsInc., USA) и дифракционного монохроматора с решёткой 600 мм^{-1} . Для исследования температурной зависимости люминесценции образец охлаждали в азотном криостате до температуры 80 К. Обнаружено перераспределение интенсивности люминесценции между двумя пиками (1100 и 1280 нм) при понижении температуры. Показано, что для коротковолнового пика люминесценции в спектре его возбуждения присутствует пик экситонного поглощения, а стоксов сдвиг $\Delta E_{\text{стокс}} \sim 0.1 \text{ эВ}$. Напротив, в спектре возбуждения люминесценции длинноволновой полосы отсутствует экситонный пик, а его красная граница смещена в более коротковолновую сторону, что обеспечивает стоксов сдвиг более 0.3 эВ.

Сделан вывод, что коротковолновая полоса люминесценции возникает в результате излучательной аннигиляции экситона, а длинноволновая – рекомбинации носителей заряда на локализованных состояниях. При этом рекомбинационная люминесценция эффективно возбуждается при непосредственном поглощении излучения центром свечения. Предложена трёхуровневая схема, определяющая ИК люминесценцию коллоидных КТ PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты.

Ключевые слова: квантовые точки сульфида свинца, спектры люминесценции, спектры возбуждения

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00232, <https://rscf.ru/project/22-12-00232/>

Благодарности: Результаты просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Libra 120 были получены на оборудовании Центра Коллективного Пользования ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет».

Для цитирования: Гревцева И. Г., Смирнов М. С., Чирков К. С., Овчинников О. В. Рекомбинационная и экситонная люминесценция коллоидных квантовых точек PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 181–189. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11099>

For citation: Grevtseva I. G., Smirnov M. S., Chirkov K. S., Ovchinnikov O. V. Trap state and exciton luminescence of colloidal PbS quantum dots coated with thioglycolic acid molecules. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 182–189. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11099>

✉ Овчинников Олег Владимирович, e-mail: ovchinnikov_o_v@rambler.ru

© Гревцева И. Г., Смирнов М. С., Чирков К. С., Овчинников О. В., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Интерес к полупроводниковым коллоидным квантовым нанокристаллам (квантовым точкам или КТ) определяется широкой сферой их потенциального применения в различных оптоэлектронных устройствах и системах. Полупроводниковые КТ могут применяться в оптических сенсорах, лазерных излучателях, в качестве нелинейных сред для управления интенсивностью, фазой излучения и т. д. [1–4]. Возможность применения КТ в различных устройствах обеспечивается лёгкостью настройки их спектральных и транспортных свойств, благодаря квантово-размерному эффекту.

Необходимым для практического применения КТ является детальное понимание закономерностей фотопроцессов, определяющих размерно-зависимые спектрально-люминесцентные свойства. В случае нестехиометрических соединений фотопроцессы значительно усложняются участием в них локализованных состояний дефектов. PbS является одним из типичных представителей нестехиометрических полупроводников [5]. Повышенный интерес к PbS связан с возможностью его применения в ИК диапазоне, поскольку ширина запрещённой зоны массивного кристалла составляет 0.41 эВ [6] и боровский радиус экситона около 20 нм. Варьирование размеров кристаллов в диапазоне 1–20 нм даёт возможность контролировать полосы поглощения от ИК до видимого диапазона за счёт квантово-размерного эффекта [7–13].

Управление положением пиков люминесценции – отдельная крупная задача. Здесь наряду с изменением энергетической структуры экситонных состояний за счёт вариации размером КТ, также возникает возможность получения новых полос люминесценции, определяющихся оптическими переходами носителей заряда на локализованных состояниях [15–17]. В тоже время установление закономерностей фотопроцессов и механизмов люминесценции для разных типов полупроводниковых КТ требуется в каждом конкретном случае. Для КТ PbS наблюдающиеся экспериментальные закономерности к настоящему моменту времени оказываются весьма противоречивыми [7–13].

В работе [9] для КТ PbS, диспергированных в поливиниловых плёнках, показано, что при росте температуры от 10 до 250 К ширина эффективной запрещённой зоны уменьшается ($\Delta E_g/\Delta T = -1.1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К). Напротив, для массивного PbS с ростом температуры ширина запре-

щённой зоны растёт ($\Delta E_g/\Delta T = +4.7 \cdot 10^{-4}$ эВ/К) [18]. В спектрах люминесценции КТ сложную полосу на основании температурных зависимостей раскладывали на три пика [9] со стоксовым сдвигом (0.47, 0.25 и 0.17 эВ). Все три пика соотнесли с рекомбинацией носителей заряда на локализованных состояниях. Однако в работах [7, 8, 12, 13, 19] для пиков свечения со стоксовым сдвигом относительно пика экситонного поглощения в диапазоне от 0 до 0.6 эВ предполагается экситонный механизм люминесценции.

В работе [10] для плёнок КТ PbS, покрытых этантиолом, обнаружено два пика люминесценции. На основании данных время-разрешённой спектроскопии наведённого поглощения с фемтосекундным разрешением показан процесс термического освобождения локализованных носителей заряда. При повышении температуры в спектрах наблюдается разгорание коротковолнового пика люминесценции и затухание длинноволнового. Сделано заключение, что коротковолновый пик люминесценции соответствует излучательной аннигиляции экситона, а длинноволновый – рекомбинации на локализованных состояниях.

В работе [20] для КТ PbS сложная полоса люминесценции также была представлена суммой трёх индивидуальных составляющих. На основании анализа данных время-разрешённой люминесценции сделан вывод о том, что коротковолновый пик люминесценции определяется излучательной аннигиляцией экситона. Два других авторы связывают с фоннными повторениями, несмотря на сильное различие в кинетике люминесценции всех трёх полос.

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные о закономерностях люминесценции КТ PbS весьма противоречивы.

В данной работе представлены результаты исследований закономерностей люминесценции коллоидных КТ PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты (КТ PbS/TGA).

2. Экспериментальная часть

2.1. Методика синтеза

Коллоидные КТ PbS/TGA синтезированы в воде с использованием в качестве пассиватора поверхности КТ молекул тиогликолевой кислоты (TGA). Методика синтеза основана на приёмах, реализованных нами ранее для получения коллоидных растворов КТ сульфидов серебра и кадмия [14, 17]. Процесс синтеза КТ PbS заключался в смешивании 1.5 ммоль $Pb(NO_3)_2$ с водным раствором тиогликолевой кислоты (3 ммоль) при

pH=9 и постоянном перемешивании. Добавление водного раствора Na_2S (0.85 ммоль) к реакционной смеси приводит к появлению коричневой окраски раствора, что свидетельствует о формировании КТ PbS/TGA. Для удаления побочных продуктов реакции в водный коллоидный раствор КТ PbS вносили ацетон в соотношении объемов 1:1 и центрифугировали с последующим повторным растворением в дистиллированной воде.

2.2. Методики экспериментальных исследований

Структурные исследования образца осуществляли методами просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа Libra 120 (CarlZeiss, Германия) с цифровым анализом ПЭМ изображений и рентгеновской дифракции. По микрофотографиям ПЭМ устанавливали дисперсию КТ в образце по размерам.

Спектры поглощения регистрировали спектрометром USB2000+ (Ocean optics) с источником излучения USB-DT (Ocean optics). Спектры люминесценции в ИК области записывали с использованием фотоприёмника PDF 10C/M (ThorlabsInc., USA) со встроенным усилителем и дифракционным монохроматором с решёткой 600 мм^{-1} . Спектры люминесценции корректировали на спектральную характеристику аппаратуры, измеренную при помощи эталонной воль-

фрамовой лампы накаливания с известной цветовой температурой.

Для получения спектров возбуждения люминесценции использовалась лампа накаливания мощностью 400 Вт и второй монохроматор с решёткой 1200 мм^{-1} , что позволяло получить область возбуждения от 500 до 1300 нм.

Для регистрации спектра люминесценции исследуемого образца при низких температурах, образец помещался в азотный криостат и охлаждался до 80 К.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1а представлено ПЭМ изображение исследуемых образцов КТ PbS/TGA с гистограммой распределения КТ по размерам. Видно, что предложенная методика синтеза позволяет получить отдельные наночастицы со средним размером около 3 нм. При этом дисперсия по размеру составляет примерно 25-30 %.

На рис. 1б представлена рентгеновская дифракция от образца КТ PbS для излучения CuK_α с длиной 1.056 \AA , демонстрирующая присутствие хорошо различимых рефлексов при 25.9° , 30.1° , 43.05° , соответствующих кубической модификации кристалла PbS. Все рефлексы оказались заметно уширенными. Оценка размера кристаллитов с помощью формулы Шерера:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

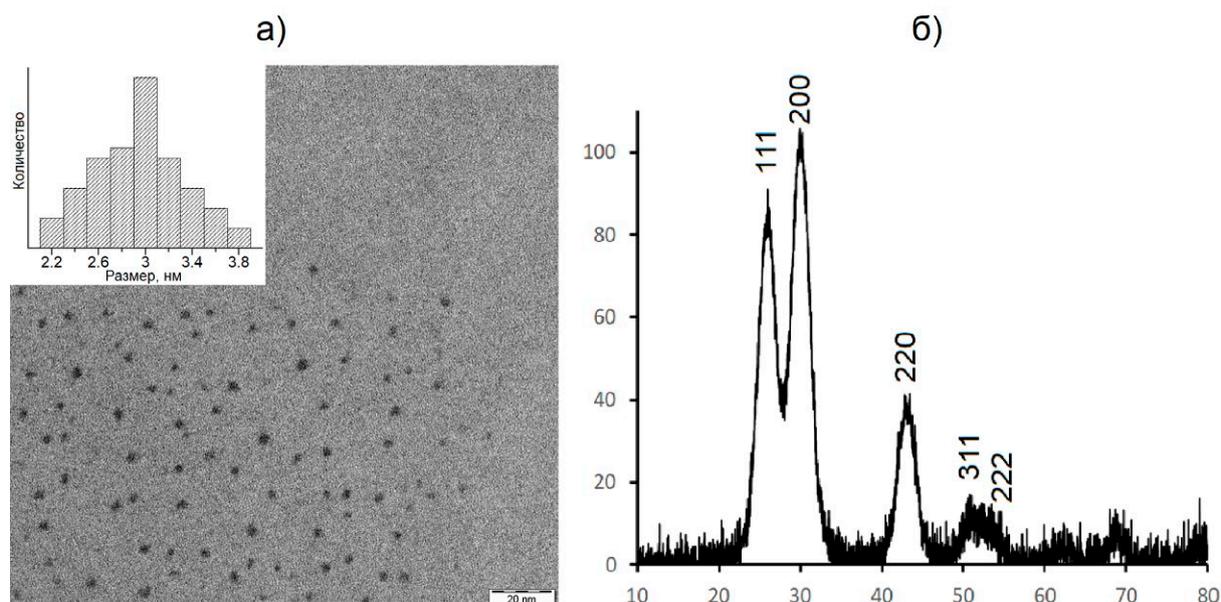


Рис. 1. ПЭМ изображение КТ PbS/TGA с гистограммой распределения по размерам (а). Рентгеновская дифракция от образца (б)

где d – размер в нм, λ – длина волны рентгеновского излучения 0.15405 нм, β – ширина пика дифракции на половине высоты (использовали пик (220), поскольку он не перекрывается с другими рефлексами), θ – угол Брэгга, дала величину порядка 3–3.5 нм, что хорошо соотносится с данными ПЭМ. Таким образом, синтезированный образец представляет собой набор нанокристаллов PbS средним размером около 3 нм.

На рис. 2 представлен спектр оптического поглощения КТ PbS/TGA. Край спектра поглощения, расположенный в области около 1000 нм, оказался сдвинутым в коротковолновую сторону относительно края поглощения массивного PbS (0.41 эВ или 3025 нм), что указывает на квантовое ограничение носителей заряда. В спектре поглощения отсутствует экситонная структура, что свойственно КТ из полупроводников с высокой степенью нестехиометрии [14]. В таком случае форма спектра поглощения определяется не только переходами между квантово-размерными состояниями нанокристалла, но и переходами с участием локализованных состояний. Кроме того, значительный вклад в отсутствие экситонной структуры также определяется и заметной дисперсией КТ в образце по размеру.

При возбуждении излучением с длиной волны 462 нм возникает интенсивная ИК люминес-

ценция, спектр которой представлен на рис. 2. Спектр люминесценции не элементарен, в нем присутствуют как минимум два пика. Коротковолновый пик с максимумом около 1100 нм и длинноволновый – 1280 нм. Оценочно полуширина обоих пиков люминесценции заключена в пределах 0.1–0.2 эВ. Как правило, узкие пики люминесценции для КТ относят к излучательной аннигиляции экситона, однако для некоторых полупроводниковых соединений даже в случае рекомбинационного свечения также наблюдают пики люминесценции с полушириной, не превышающей 0.2 эВ [14]. В нашем случае отсутствие экситонной структуры в спектре поглощения не позволяет установить величину стока сдвига для обнаруженных пиков люминесценции. Для установления механизмов свечения рассмотрим спектры возбуждения люминесценции.

В отличие от спектров поглощения, которые определяются поглощением каждого нанокристалла в образце, в формировании спектров возбуждения участвуют только те КТ, которые излучают на длине волны регистрации свечения. Это позволяет, изменяя длину волны регистрации свечения, в спектрах возбуждения люминесценции добиться селективности по длинам волн.

На рис. 3 представлены спектры возбуждения люминесценции, записанные в максимумах наблюдаемых полос. Узкие интенсивные пики в

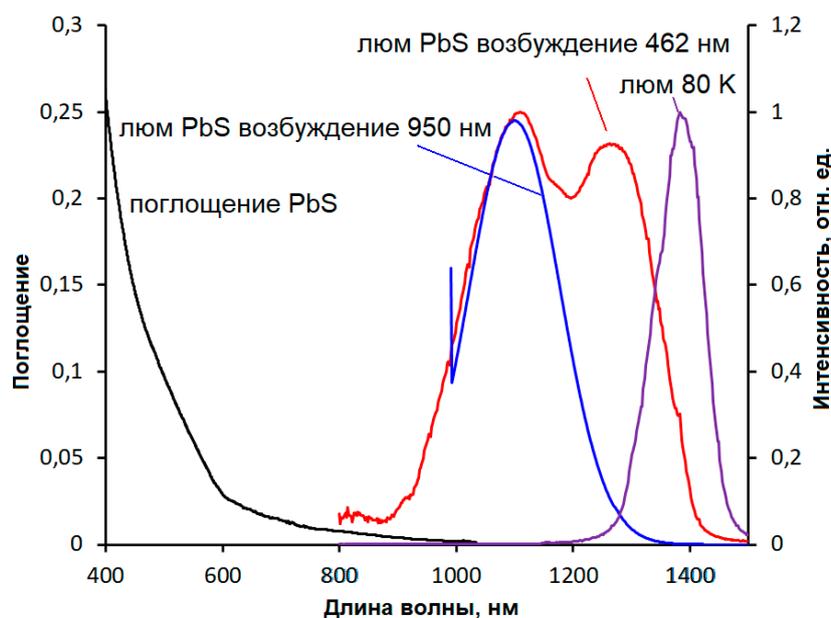


Рис. 2. Спектры поглощения и люминесценции коллоидных растворов КТ PbS/TGA в кварцевой кювете

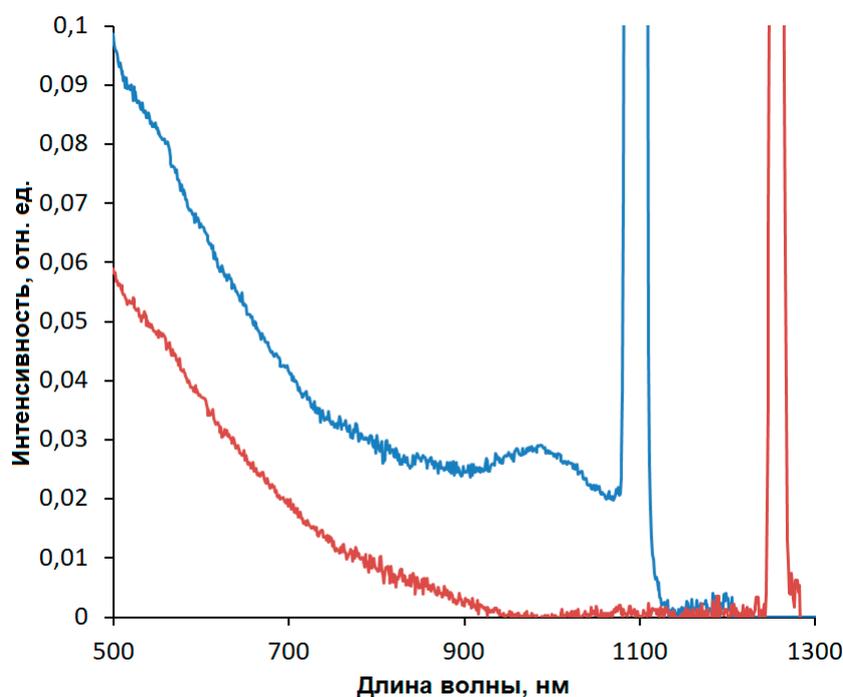


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции

области 1100 и 1280 нм с полушириной порядка 15 нм, связаны с рассеянием возбуждающего излучения, когда его длина волны совпадает с длиной волны регистрации свечения. В спектре возбуждения люминесценции в коротковолновой полосе (1100 нм) наблюдается особенность с пиком при 990 нм. Положение и форма этого пика позволяет его связать с поглощением в основное состояние экситона. В таком случае стоксов сдвиг пика люминесценции относительно пика экситонного поглощения составляет величину 0.125 эВ. Эта величина характерна для экситонной люминесценции КТ PbS со средним размером около 3–3.5 нм. Напротив, в спектре возбуждения люминесценции в пике при 1280 нм экситонная структура не обнаруживается. При этом край полосы возбуждения расположен в области 950 нм, а величина стоксова сдвига возрастает до 0.33 эВ. Это позволяет связать длинноволновую полосу люминесценции с излучательной рекомбинацией носителей заряда на локализованных состояниях. Здесь необходимо отметить, что возбуждение рекомбинационной полосы из пика экситонного поглощения оказывается малоэффективным (в спектре возбуждения отсутствует экситонный пик поглощения). Действительно, при возбуждении излучением с длиной волны 950 нм интенсивность длинноволновой полосы значительно меньше, чем коротковол-

новой (рис. 2). Сильное поглощение локализованными состояниями по сравнению с собственным экситонным поглощением для КТ PbS также показано в работе [10].

Если предложенные механизмы люминесценции коллоидных КТ PbS/TGA (рекомбинационная и экситонная полосы) верны, и оба пика люминесценции принадлежат каждой КТ в образце, а не отдельным нанокристаллам, то между интенсивностью полос люминесценции должна существовать некоторая связь. Это действительно так. При охлаждении образца коллоидных КТ PbS/TGA до 80 К полоса люминесценции с максимумом при 1100 нм исчезает, а свечение в длинноволновой полосе становится более интенсивным (рис. 2). Пик длинноволновой люминесценции по мере охлаждения постепенно смещается в длинноволновую сторону от 1280 к 1380 нм, т. е. на 0.07 эВ.

Зависимость относительной интенсивности полос люминесценции от температуры указывает на принадлежность обеих полос каждому нанокристаллу в образце и позволяет сформулировать схему энергетических уровней и переходов между ними (рис. 4). Схема содержит невозбужденное и несколько возбужденных состояний экситона, определяющиеся основным и возбужденным состоянием электрона и дырки на квантово-размерных уровнях нанокристал-

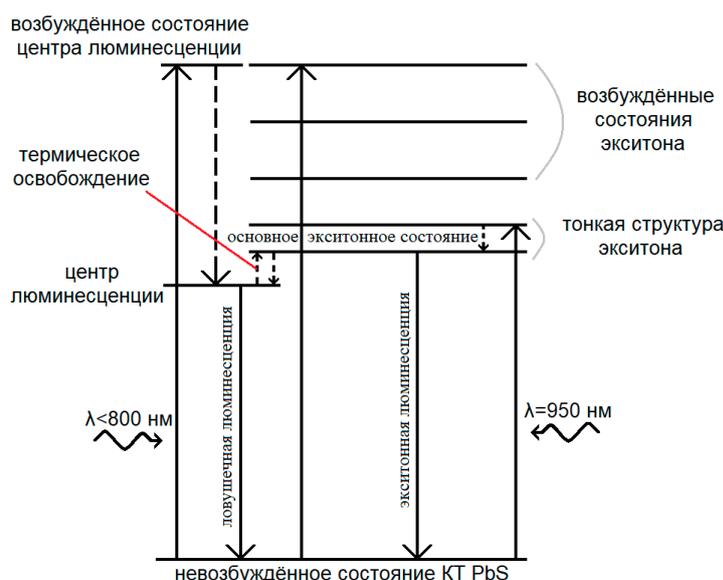


Рис. 4. Схема энергетических переходов в КТ PbS/TGA

ла. Также есть несколько уровней возбуждённого состояния центра рекомбинационной люминесценции.

Наблюдение в спектре люминесценции при комнатной температуре двух пиков объясняется тем, что при возбуждении КТ излучением с длиной волны 462 нм преимущественно происходит захват носителей заряда на возбуждённое состояние ловушки. Впоследствии носители заряда могут переходить на экситонный уровень в результате термической активации. Таким образом, носители заряда могут рекомбинировать как с ловушечного, так и с экситонного уровней. Термическая активация перехода на экситонный уровень также объясняет отсутствие экситонного пика в спектре при охлаждении образца до температуры 80 К. При возбуждении КТ излучением с длиной волны 950 нм происходит прямое возбуждение экситона. Захват носителей заряда на центр рекомбинационной люминесценции в таком случае является менее эффективным, чем излучательная аннигиляция экситона, что и объясняет ослабление пика, ассоциированного с люминесценцией от ловушки. Термическое возбуждение носителей заряда с центра люминесценции до экситонного состояния способствует росту заселённости последнего и разгоранию экситонной люминесценции при повышении температуры. Возбуждение экситонного состояния с наименьшей энергией (длина волны около 950 нм), по-видимому, соответствует нерезонансному низкоэффективному возбуждению центра свечения. При

этом процесс захвата носителей заряда из экситонного состояния на центр люминесценции является также медленным процессом. Низкая скорость захвата способствует доминированию экситонной люминесценции при непосредственном возбуждении излучением с длиной волны 950 нм, приходящемся на область экситонного пика поглощения (рис. 2).

Таким образом, обнаруженная для КТ PbS/TGA интенсивная ИК люминесценция в двух полосах – при 1100 нм соответствует излучательной аннигиляции экситона, а при 1280 нм – рекомбинации на локализованных состояниях.

4. Заключение

В работе представлены новые закономерности в ИК люминесценции коллоидных квантовых точек сульфида свинца, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты. Обнаружено два пика люминесценции с максимумами при 1100 нм и 1280 нм. Снижение температуры до 80 К сопровождалось уменьшением интенсивности люминесценции в коротковолновой полосе и одновременным ростом интенсивности длинноволнового пика люминесценции. Кроме того, в спектрах возбуждения фотолюминесценции для двух пиков обнаружены принципиальные отличия. В спектре возбуждения коротковолнового пика люминесценции присутствует экситонная структура, а стоксов сдвиг составляет величину около 0.1 эВ. Напротив, для длинноволнового пика люминесценции экситонная структура в спектре возбуждения не обнаруже-

на, а стоксов сдвиг пика люминесценции относительно длинноволнового края спектра возбуждения составил величину около 0.3 эВ. Сделан вывод, что природа коротковолнового пика (1100 нм) связана с излучательной аннигиляцией экситона, а длинноволновый пик возникает в результате рекомбинации носителей заряда на локализованных состояниях. Сформулирована эмпирическая схема фотопроцессов, учитывающая термическое перераспределение заселённости экситонного состояния и центра рекомбинационной люминесценции, а также особенности прямого возбуждения рекомбинационной люминесценции.

Заявленный вклад авторов

Гревцева И. Г. – развитие методологии, написание и редактирование текста; Овчинников О. В. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы; Смирнов М. С. – концепция исследования, проведение исследования, написание обзора и редактирование текста; Чирков К. С. – проведение исследования, написание обзора

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. Shehab M., Ebrahim S., Soliman M. Graphene quantum dots prepared from glucose as optical sensor for glucose. *Journal of Luminescence*. 2017;184: 110–116. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.12.006>
2. Chen F., Lin Q., Shen H., Tang A. Blue quantum dot-based electroluminescent light-emitting diodes. *Materials Chemistry Frontiers*. 2020;4: 1340–1365. <https://doi.org/10.1039/D0QM00029A>
3. Bai Z., Ji W., Han D., Chen L., ... Zhong H. Hydroxyl-terminated CuInS₂ based quantum dots: toward efficient and bright light emitting diodes. *Chemistry of Materials*. 2016;28(4): 1085–1091. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04480>
4. Peng Y., Wang G., Yuan C., He J., Ye S., Luo X. Influences of oxygen vacancies on the enhanced nonlinear optical properties of confined ZnO quantum dots. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;739: 345–352 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.250>
5. Sadovnikov S. I., Rempel A. A. Nonstoichiometric distribution of sulfur atoms in lead sulfide structure. *Doklady Physical Chemistry*. 2009;428(1): 167–171. <https://doi.org/10.1134/S0012501609090024>

6. Scanlon W. W. Recent advances in the optical and electronic properties of PbS, PbSe, PbTe and their alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1959;8: 423–428. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90379-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90379-8)

7. Warner J. H., Thomsen E., Watt A. R., Heckenberg N. R., Rubinsztein-Dunlop H. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of ligand-capped PbS nanocrystals. *Nanotechnology*. 2005;16: 175–179. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/2/001>

8. Torres-Gomez N., Garcia-Gutierrez D. F., Lara-Canche A. R., Triana-Cruz L., Arizpe-Zapata J. A., Garcia-Gutierrez D. I. Absorption and emission in the visible range by ultra-small PbS quantum dots in the strong quantum confinement regime with S-terminated surfaces capped with diphenylphosphine. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;860: 158443–158454. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158443>

9. Kim D., Kuwabara T., Nakayama M. Photoluminescence properties related to localized states in colloidal PbS quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2006;119–120: 214–218. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.033>

10. Gilmore R. H., Liu Y., Shcherbakov-Wu W., ... Tisdale W. A. Epitaxial dimers and auger-assisted Detrapping in PbS Quantum Dot Solids. *Matter*. 2019;1(1): 250–265. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.015>

11. Nakashima S., Hoshino A., Cai J., Mukai K. Thiol-stabilized PbS quantum dots with stable luminescence in the infrared spectral range. *Journal of Crystal Growth*. 2013;378: 542–545. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.11.024>

12. Loiko P. A., Rachkovskaya G. E., Zacharevich G. B., Yumashev K. V. Wavelength-tunable absorption and luminescence of SiO₂-Al₂O₃-ZnO-Na₂O-K₂O-NaF glasses with PbS quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2013;143: 418–422. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.05.057>

13. Kolobkova E., Lipatova Z., Abdrshin A., Nikonov N. Luminescent properties of fluorine phosphate glasses doped with PbSe and PbS quantum dots. *Optical Materials*. 2017;65: 124–128. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.033>

14. Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V. IR luminescence mechanism in colloidal Ag₂S quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2020;227: 117526. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117526>

15. Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V. Luminescence decay characteristics of CdS quantum dots doped with europium ions. *Journal of Luminescence*. 2019;213: 459–468. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.046>

16. Kondratenko T. S., Zvyagin A. I., Smirnov M. S., Perepelitsa A. S., Ovchinnikov O. V. Luminescence and nonlinear optical properties of colloidal Ag₂S quantum

dots. *Journal of Luminescence*. 2019;208: 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.042>

17. Кондратенко Т. С., Смирнов М. С., Овчинников О. В., ... Винокур Я. А. Размерно-зависимые оптические свойства коллоидных квантовых точек CdS, пассивированных тиогликолевой кислотой. *Физика и техника полупроводников*. 2018;52(9): 1015–1022. <https://doi.org/10.21883/FTP.2018.09.46149.8728>

18. Dalven R. Electronic structure of PbS, PbSe, and PbTe. *Solid State Physics*. 1974;28: 179–224. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60203-9](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60203-9)

19. Yin Q., Zhang W., Zhou Y., Wang R., Zhao Z., Liu C. High efficiency luminescence from PbS quantum dots embedded glasses for near-infrared light emitting diodes. *Journal of Luminescence*. 2022;250: 119065 <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119065>

20. Yue F., Tomm J. W., Kruschke D. Experimental observation of exciton splitting and relaxation dynamics from PbS quantum dots in a glass matrix. *Physical Review B*. 2014;89: 081303(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.081303>

Информация об авторах

Гревцева Ирина Геннадьевна, к. ф.-м. н., преподаватель кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1964-1233>

grevtseva_ig@inbox.ru

Смирнов Михаил Сергеевич, д. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8765-0986>

smirnov_m_s@mail.ru

Чирков Кирилл Сергеевич, аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0387-0733>

kirill200598@mail.ru

Овчинников Олег Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6032-9295>

ovchinnikov_o_v@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.09.2022; одобрена после рецензирования 29.09.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.06.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 53.043, 535.015, 535.33

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11100>

Фотоэлектрический отклик в сэндвич-структурах на основе конденсированных слоев квантовых точек Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой

В. С. Гурченко¹, А. С. Мазинов¹, М. С. Смирнов^{2✉}, И. Г. Гревцева², Л. П. Нестеренко², О. В. Овчинников²

¹Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского, просп. Академика Вернадского, 4, Симферополь 295007, Республика Крым, Российская Федерация

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Исследование направлено на разработку методики формирования структур с барьером Шоттки в виде многослойной сэндвич-структуры Al- Ag_2S -ITO, в состав которой в качестве фоточувствительного элемента входит конденсат коллоидных квантовых точек Ag_2S , пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты (КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$).

Спектральные свойства исследовали с помощью спектрометра USB2000+ (Ocean Optics, USA) с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA). Электрофизические и фотоэлектрические свойства исследуемых структур измерялись анализатором полупроводников Keysight B1500A (Keysight Technologies, США). Исследование температурных зависимостей этих свойств в диапазоне от 300 до 360 К реализовано в экранированной камере (клетка Фарадея), помещенной в муфельную печь.

Установлено, что проводимость структуры Al- Ag_2S -ITO преимущественно определяется барьером Шоттки на границе Al-плёнка конденсата КТ Ag_2S . На границе раздела плёнка конденсата КТ Ag_2S -Al найдены признаки образования выпрямляющего контакта.

Под действием оптического излучения с длиной волны 650 нм и менее, соответствующей наиболее вероятному экситонному переходу в оптическом поглощении света КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ для отрицательной ветви ВАХ, найдено увеличение тока.

Ключевые слова: сульфид серебра, энергия активации, подвижность носителей заряда, механизмы проводимости, барьер Шоттки

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-12-00232.

Для цитирования: Гурченко В. С., Мазинов А. С., Смирнов М. С., Гревцева И. Г., Нестеренко Л. П., Овчинников О. В., Фотоэлектрический отклик в сэндвич-структурах на основе конденсированных слоев квантовых точек Ag_2S , пассивированных тиогликолевой кислотой. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 190–197. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11100>

For citation: Gurchenko V. S., Mazinov A. S., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Nesterenko L. P., Ovchinnikov O. V. Photoelectric response in sandwich structures based on condensed Ag_2S quantum dots passivated with thioglycolic acid. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 190–197. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11100>

✉ Смирнов Михаил Сергеевич, e-mail: smirnov_m_s@mail.ru

© Гурченко В. С., Мазинов А. С., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Гревцева И. Г., Нестеренко Л. П., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В последние годы большой интерес проявляется к оптическим и транспортным свойствам наноструктур, построенных на основе полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ). Благодаря существованию КТ в виде ансамблей в коллоидных растворах, имеется возможность получения необходимых для реализации практических приложений тонких слоев - конденсатов различными методами, такими как спин-коатинг, дип-коатинг, технология Лэнгмюра-Блоджетт и т. п. [1–4]. При этом на первый план выходит проблема транспортных свойств в подобных конденсатах и их связи, как с энергетическими и электрофизическими свойствами компонентов (подложек, электродов и т. п.), так и с оптическими свойствами конденсатов КТ [5, 6].

Оптические, электрофизические и рекомбинационные свойства, а также технологичность изготовления конденсатов КТ важны для разработки новых фотодетекторов [2] и других устройств фотоники. Применение КТ в устройствах фотовольтаики имеет преимущества, связанные с возможностью тонкой настройки энергетических уровней элемента, модификации поверхности для увеличения эффективности поглощения света, в том числе в ближнем инфракрасном диапазоне [7–9]. Правильный выбор поверхностного лиганда КТ позитивно сказывается на транспортных свойствах конденсатов [6, 7, 10]. К настоящему времени установлено, что использование более коротких лигандов обеспечивает формирование концентрированных слоев конденсатов КТ, в которых эффективность диффузии зарядов между соседними КТ существенно облегчается. Тиокарбоновые кислоты имеют высокую перспективу успешного использования для подобного рода задач [11]. Однако исследования электрофизических фотовольтаических свойств КТ, пассивированных подобным лигандом, очень малочисленны [12]. В свою очередь, определенный интерес представляют для исследования в качестве модельных фоточувствительных сред конденсаты КТ Ag_2S . Для них известны подходы и технологии эффективной пассивации интерфейсов тиокарбоновыми кислотами [13–26].

Возможности создания новых тонкопленочных систем на основе конденсатов КТ Ag_2S отмечены в нескольких работах [27–29]. Так, добавление сульфида серебра в качестве изолирующего слоя в диоде типа «Шоттки» показало улучшение его характеристик, повышение ско-

рости выпрямления [29]. Однако систематические исследования проводящих свойств, фотоотклика и определяющих их закономерностей фотопроцессов в системах на основе конденсатов КТ Ag_2S , пассивированных короткоцепочечными молекулами тиокарбоновых кислот к настоящему моменту времени отсутствуют.

Данная работа частично восполняет этот пробел и посвящена анализу электрофизических свойств и фотоотклика в многослойных структурах типа Al- Ag_2S -ITO, в состав которых в качестве фоточувствительного элемента входит конденсат коллоидных квантовых точек Ag_2S , пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты (далее КТ Ag_2S /TGA).

2. Экспериментальная часть

2.1. Образцы для исследований

Исследование электрических параметров и фотоотклика производили на сэндвич-структурах Al-КТ Ag_2S -ITO [30]. Исходный коллоидный раствор КТ Ag_2S /TGA в объеме 0.4 мл наносили на проводящие подложки оксида индия-олова (ITO) или алюминия, полученные методом магнетронного напыления. Поверхностное сопротивление подложек не превышало 20 Ом/кВ, геометрические параметры составляли – 10×10 мм.

Образцы коллоидных КТ Ag_2S /TGA синтезировали в рамках водного коллоидного синтеза [13–18]. Он основан на смешивании водных растворов $AgNO_3$ и TGA в молярном соотношении 1:1 с водным раствором Na_2S , концентрация которого соответствовала молярному соотношению $AgNO_3$:TGA: Na_2S , равному 1:1:0.33. Для синтеза использовали реактивы марки ОСЧ компании Sigma-Aldrich.

2.2. Методики экспериментальных исследований

Морфологию КТ Ag_2S /TGA исследовали с помощью просвечивающих электронных микроскопов (ПЭМ) Libra 120 (CarlZeiss, Germany) и JEOL 2000FX (JEOLLtd., Japan) – ПЭМ высокого разрешения. Оценку морфологии поверхности тонких пленок конденсатов КТ Ag_2S осуществляли при помощи отражающей и просвечивающей микроскопии на микроинтерферометре МИИ-4М (ЛОМО, Россия).

Исследование абсорбционных свойств осуществляли спектрометром USB2000+ (Ocean Optics, USA) с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA).

Электрофизические и фотоэлектрические свойства исследуемых структур измерялись ана-

лизатором полупроводников Keysight B1500A (Keysight tech, США). Исследование температурных зависимостей этих свойств в диапазоне от 300 до 360 К реализовано в экранированной камере (клетка Фарадея), помещенной в муфельную печь. В качестве источника монохроматического излучения использовали лампу накаливания совместно с монохроматром МДР 41 с дифракционной решеткой 1200 nm^{-1} . Рабочий спектральный диапазон составил 500–1300 нм, при мощности падающего на образец излучения 200 мкВт.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные и оптические свойства образцов

Анализ ПЭМ изображений свидетельствует о формировании ансамблей отдельных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ средним размером 2.5 нм и дисперсией 20 % (рис. 1а). Исследования ПЭМ изображения высокого разрешения показали формиро-

вание нанокристаллов Ag_2S в моноклинной решетке (пространственная группа $P2_1/c$) (рис. 1б). Толщина пленок, установленная интерферометрическим методом для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, составила 280–300 нм (рис. 1в).

Полоса оптического поглощения исходных коллоидных растворов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, обусловленная наиболее вероятным экситонным переходом, имела максимум в области 1.9 эВ (650 нм). Это значение энергии превышает ширину запрещенной зоны для кристаллов Ag_2S с моноклинной кристаллической структурой, равную 1.0–1.1 эВ (рис. 1г) [31]. Эта особенность – проявление размерного эффекта. Используя формулу Кайянума [32]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1.8 \frac{e^2}{\epsilon R} - 0.248 \frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2},$$

где $\epsilon = 5.95$ – диэлектрическая проницаемость массивного Ag_2S [33], R – радиус КТ Ag_2S в см,

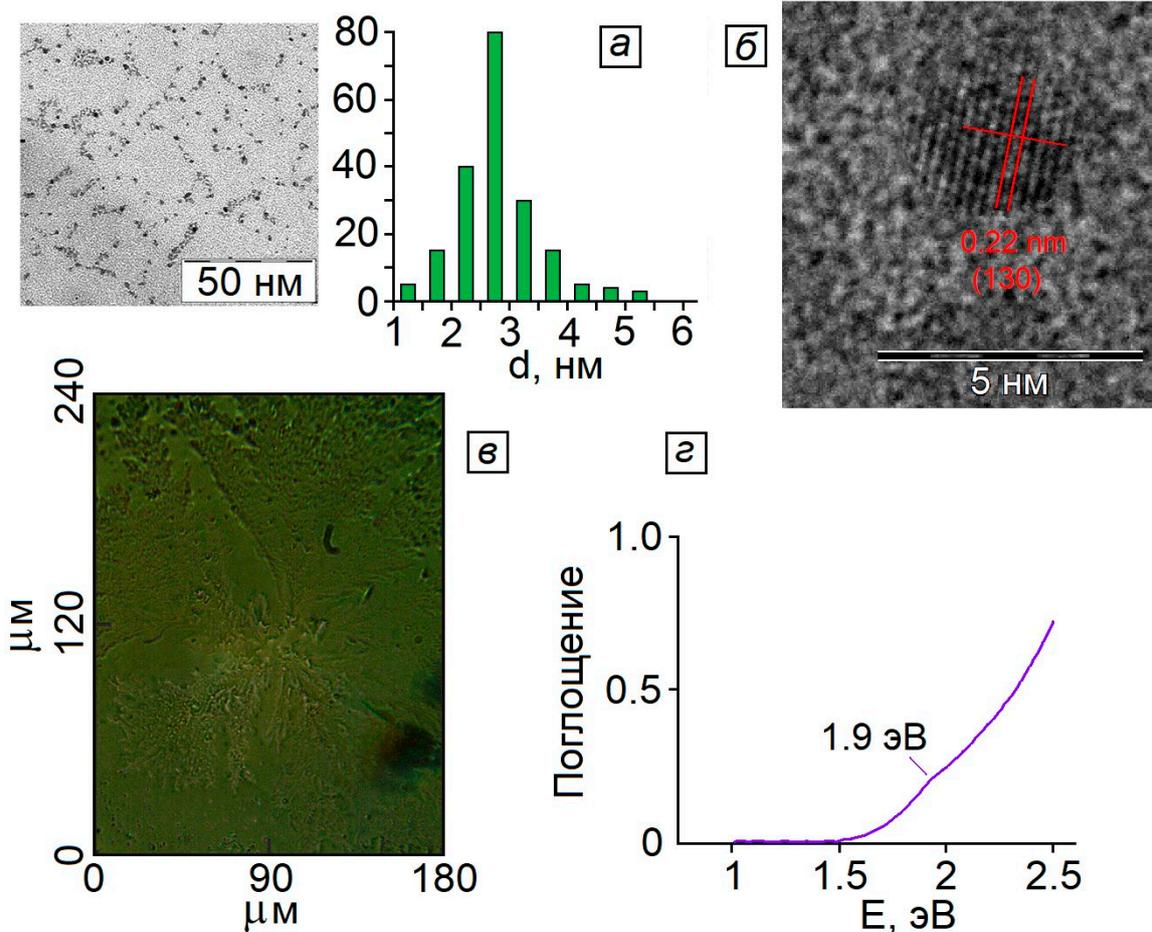


Рис. 1. ПЭМ изображение, гистограмма распределения по размерам КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (а). ПЭМ высокого разрешения (б). Оптическая фотография плёнки КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (в). Спектры оптического поглощения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (г)

$\Delta E = E_{exc} - E_{mass}$ – величина квантово-размерного эффекта в спектрах поглощения в эрг, $\mu = \frac{m_e \cdot m_h}{m_e + m_h}$,

$m_e = 0.42 \cdot m_0$ и $m_h = 0.81 \cdot m_0$ – эффективная масса электрона и дырки, оценили размер нанокристаллов, который составил 1.9 нм.

3.2. Электрофизические свойства

На рис. 2 представлена логарифмическая зависимость тока от приложенного напряжения при обратном смещении для исследуемых сэндвич-структур Al-KT Ag₂S-ITO. На рис. 3 вольт-амперная характеристика (ВАХ) была несимметрична относительно нулевого поля, что указывает на барьерную структуру. Отметим, что токи при прямом и обратном смещении были одного порядка.

На основе оценки значений работы выхода электронов компонентов исследуемой сэндвич-структуры (4.2–4.8 эВ для ITO [34,35]; 4.1–4.9 эВ – оценочное значение работы выхода для плёнки KT Ag₂S [31, 36], 4.25 эВ – работа выхода электронов для Al [37]) и их соотношения можно ожидать формирование в сэндвич-структуре на границе ITO-плёнка KT Ag₂S омического контакта, а на границе плёнка KTAg₂S-Al барьера Шоттки.

В подтверждение доминирующей роли в формировании проводимости сэндвич-структуры Al-KT Ag₂S-ITO именно барьера Шоттки на контакте KT Ag₂S-Al нами была сформирована также сэндвич-структура Al-KT Ag₂S-Al. Для этой структуры ВАХ также указывала на формирование барьера, причём токи как в одном, так и в

другом направлении были близки, а ВАХ симметрична относительно нулевого поля. Этот факт указывает на то, что проводимость структуры Al-KT Ag₂S-ITO преимущественно определяется именно барьером Шоттки, возникающим на границе Al-KT Ag₂S. Таким образом, на границе раздела плёнка KT Ag₂S-Al образуется выпрямляющий контакт из-за более низкой работы выхода из Al [38, 39]. Поскольку ВАХ исследуемых плёнок проявляют экспоненциальный характер, то, видимо, реализуется механизм проводимости по типу эмиссии Шоттки [40, 41].

Для определения механизма проводимости вольт-амперные характеристики перестраивают в логарифмической шкале [42], что позволяет определить доминирующий механизм проводимости. Экспериментальные зависимости тока от приложенного напряжения (рис. 3) удалось описать в трёх областях степенным законом $I \sim U^m$ [43], где m – показатель степени для каждой области приложенного напряжения. Величина m указывает на кинетику носителей заряда и тип проводимости [42].

Как правило [42], резистивный механизм проводимости наблюдается для наименьшего напряжения, приложенного к исследуемой структуре, когда концентрация инжектированных в плёнку KT носителей заряда значительно меньше концентрации собственных носителей. В таком случае коэффициент m должен равняться, или быть близким к единице. Экспериментально определённая величина m_1 для области напряжений до 0.2 В оказалась равной 0.2.

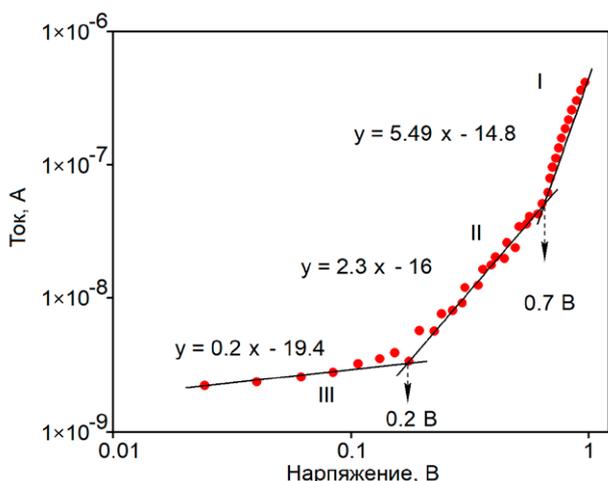


Рис. 2. Логарифмическая зависимость тока от приложенного напряжения при отрицательном смещении при $T = 300$ К для тонкопленочных сэндвич-структур на основе KT Ag₂S/TGA

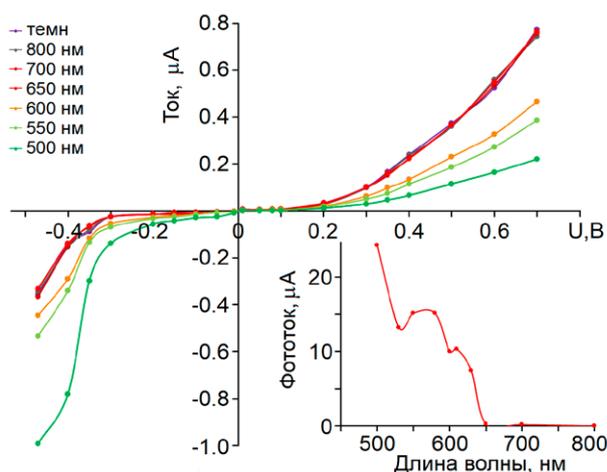


Рис. 3. ВАХ для сэндвич-структур на основе KT Ag₂S/TGA. На врезке спектр фоточувствительности сэндвич-структур на основе KT Ag₂S/TGA

По мере роста напряжения можно также выделить области от 0.2 до 0.7 В, где величина m_2 равна 2.3 и диапазон напряжений больше 0.7 В – m_3 равна 5.49. Область малых напряжений (< 0.2 В) демонстрирует несколько странное поведение, которое, видимо, определяется неоднородной структурой плёнки КТ Ag_2S и вкладом в проводимость нескольких процессов. Детализации этих процессов будет посвящена отдельная работа.

В диапазоне приложенных напряжений от 0.2 до 0.7 В наблюдается токовый режим с ограниченным пространственным зарядом (space charge limited conduction (SCLC)) [44]. Третий диапазон соответствует переносу заряда за счет механизма ловушки с ограниченной проводимостью (trap charge limited conduction (TCLC)) [45]. В формировании этого третьего участка ВАХ, по видимому, участвуют локализованные состояния центров рекомбинационной люминесценции (рис. 1). Кроме того, заметную роль также могут играть более мелкие локализованные состояния, обнаруженные нами ранее для аналогичных образцов коллоидных КТ Ag_2S методом термостимулированной люминесценции [46].

3.3. Фотоэлектрический отклик

На рис. 3. представлены ВАХ для сэндвич-структур Al-КТ Ag_2S -ITO как в отсутствие излучения, так и при освещении плёночной структуры монохроматическим излучением. Видно, что для длины волны оптического излучения больше, чем 700 нм (1.77 эВ) изменения для отрицательной ветви ВАХ отсутствуют. Сопоставление со спектрами оптического поглощения плёнок КТ Ag_2S , для которых наблюдается пик экситонного поглощения в области 1.9 эВ (650 нм), а длинноволновый край поглощения как раз около 700 нм, позволяет утверждать, что первичным актом в формировании фотоотклика сэндвич-структур на основе КТ Ag_2S /TGA является поглощение света конденсатами КТ Ag_2S . Форма спектра фототока, измеренного для отрицательного смещения – 0.2 В, повторяет длинноволновый край спектра поглощения плёнки КТ Ag_2S /TGA. Прямая ветвь ВАХ демонстрирует изменения под действием излучения с длиной волны меньше 700 нм, что также подтверждает доминирующую роль в формировании фотоотклика процесса поглощения в плёнке КТ Ag_2S /TGA.

4. Заключение

В результате исследования электрофизических и свойств сэндвич-структуры Al-КТ Ag_2S -ITO, в которой основным рабочим компонентом

является конденсат коллоидных КТ Ag_2S , пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты (TGA), установлены новые закономерности, указывающие на формирование фоточувствительных систем с барьером Шоттки. Полученные экспериментальные данные показали, что проводимость подобных структур определяется барьером Шоттки на границе Al-КТ Ag_2S . Спектральная область фоточувствительности таких структур совпадает с областью поглощения конденсатов КТ Ag_2S . Полученные результаты указывают на возможность разработки модельных объектов для фотодиодных структур на основе конденсатов коллоидных КТ Ag_2S /TGA.

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

- Alharthi S. S., Alzahrani A., Razvi M. A. N., Badawi A., Althobaiti M. G. Spectroscopic and electrical properties of Ag_2S /PVA nanocomposite films for visible-light optoelectronic devices. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2020;30: 3878–3885. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01519-4>
- Chand S., Sharma E., Sharma P. Phase change induced quantization in NIR emitting Ag_2S nanocrystals: Structural and optical response for solar energy applications. *Journal of Alloys and Compounds V*. 2019;770: 1173–1180. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.133>
- Cotta M. A. Quantum dots and their applications: what lies ahead? *ACS Applied Nano Materials*. 2020;3(6): 4920–4924. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01386>
- Lei Y., Xu S., Ding M., Li L., Sun Q., Wang Z. L. Enhanced photocatalysis by synergistic piezotronic effect and exciton–plasmon interaction based on (Ag- Ag_2S)/ $BaTiO_3$ heterostructures. *Advanced Functional Materials*. 2020;30(51): 2005716. <https://doi.org/10.1002/adfm.202005716>
- Gao H., Wang F., Wang S., Wang X., Yi Z., Yang H. Photocatalytic activity tuning in a novel Ag_2S /CQDs/ $CuBi_2O_4$ composite: Synthesis and photocatalytic mechanism. *Materials Research Bulletin*. 2019;115: 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.03.021>

6. Tretyakov I., Svyatodukh S., Perepelitsa A., ... Goltsman G. Ag₂S QDs/Si Heterostructure-Based Ultrasensitive SWIR Range Detector. *Nanomaterials*. 2020;10(5):861. <https://doi.org/10.3390/nano10050861>
7. Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V. IR luminescence mechanism in colloidal Ag₂S quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2020; 227: 117526. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117526>
8. Mir W. J., Swarnkar A., Sharma R., Katti A., Adarsh K. V., Nag A. Origin of unusual excitonic absorption and emission from colloidal Ag₂S nanocrystals: ultrafast photophysics and solar cell. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2015;6: 3915–3922. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01692>
9. Ruiz D., del Rosal B., Acebron M., ... Juarez B. H. Ag/Ag₂S Nanocrystals for high Sensitivity near-infrared luminescence nanothermometry. *Advanced Functional Materials*. 2016;27: 1604629. <https://doi.org/10.1002/adfm.201604629>
10. Zamiri R., Abbastabar Ahangar H., Zakaria A., Zamiri G., Shabani M., Singh B., Ferreira J. M. F. The structural and optical constants of Ag₂S semiconductor nanostructure in the Far-Infrared. *Chemistry Central Journal*. 2015;9(1): 1–6. <https://doi.org/10.1186/s13065-015-0099-y>
11. Lesnyak V., Gaponik N., Eychmüller A. Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous approach. *Chemical Society Reviews*. 2013;42: 2905–2929. <https://doi.org/10.1039/c2cs35285k>
12. Gilmore R. H., Liu Y., Shcherbakov-Wu W., ... Tisdale W. A. Epitaxial dimers and Auger-assisted detrapping in PbS quantum dot. *Solids Matter*. 2019;1: 250–265. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.015>
13. Zhang Y., Xia J., Li C., ... Li Q. Near-infrared-emitting colloidal Ag₂S quantum dots excited by an 808 nm diode laser. *Journal of Materials Science*. 2017;52(16): 9424–9429. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1131-5>
14. Kondratenko T. S., Zvyagin A. I., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Perepelitsa A. S., Ovchinnikov O. V. Luminescence and nonlinear optical properties of colloidal Ag₂S quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2019;208: 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.042>
15. Wu Q., Zhou M., Shi J., Li Q., Yang M., Zhang Z. Synthesis of water-soluble Ag₂S Quantum dots with fluorescence in the second Near-Infrared window for turn-on detection of Zn(II) and Cd(II). *Analytical Chemistry*. 2017;89(12): 6616–6623. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00777>
16. Ovchinnikov O. V., Grevtseva I. G., Smirnov M. S., ... Matsukovich A.S. Effect of thioglycolic acid molecules on luminescence properties of Ag₂S quantum dots. *Optical and Quantum Electronics*. 2020;52: 198–1-23. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02314-8>
17. Kondratenko T., Ovchinnikov O., Grevtseva I., ... Tatianina E. Thioglycolic acid FTIR spectra on Ag₂S quantum dots interfaces. *Materials*. 2020;13: 909–1-15. <https://doi.org/10.3390/ma13040909>
18. Vardara D. O., Aydin S., Hocaoglu I., Acar F. H. Y., Basaran N. Effects of silver sulfide quantum dots coated with 2-mercaptopropionic acid on genotoxic and apoptotic pathways in vitro. *Chemico-Biological Interactions*. 2018;291: 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2018.06.032>
19. Jiang P., Wang R., Chen Z. Thiol-based non-injection synthesis of near-infrared Ag₂S/ZnS core/shell quantum dots. *RSC Advances*. 2015;5: 56789–56793. <https://doi.org/10.1039/C5RA08008H>
20. Duman F. D., Erkisa M., Khodadust R., Ari F., Ulukaya E., Acar H. Y. Folic acid-conjugated cationic Ag₂S quantum dots for optical imaging and selective doxorubicin delivery to HeLa cells. *Nanomedicine (Lond)*. 2017;12(19): 2319–2333. <https://doi.org/10.2217/nnm-2017-0180>
21. Liu Q., Pu Y., Zhao Z., Wang J., Wang D. Synthesis of silver sulfide quantum dots via the liquid-liquid interface reaction in a rotating packed bed reactor. *Transactions of Tianjin University*. 2020;26: 273–282. <https://doi.org/10.1007/s12209-019-00228-5>
22. Ovchinnikov O. V., Aslanov S. V., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Perepelitsa A. S. Photostimulated control of luminescence quantum yield for colloidal Ag₂S/2-MPA quantum dots. *RSC Advances*. 2019;9: 37312–37320. <https://doi.org/10.1039/C9RA07047H>
23. Borovaya M., Horiunova I., Plokhovska S., Pushkarova N., Blume Y., Yemets A. Synthesis, properties and bioimaging applications of silver-based quantum dots. *International Journal of Molecular Sciences*. 2021;22: 12202 (1-23). <https://doi.org/10.3390/ijms222212202>
24. Tang R., Xu B., Shen D., Sudlow G., Achilefu S. Ultrasmall visible-to-near-infrared emitting silver-sulfide quantum dots for cancer detection and imaging. *ACS Nano*. 2015;9(1): 220–230. <https://doi.org/10.1021/nn5071183>
25. Ding C., Huang Y., Shen Z., Chen X. Synthesis and bioapplications of Ag₂S quantum dots with Near-Infrared fluorescence. *Advanced Materials*. 2021;33: 2007768. <https://doi.org/10.1002/adma.202007768>
26. Ovchinnikov O., Aslanov S., ... Grevtseva I. Colloidal Ag₂S/SiO₂ core/shell quantum dots with IR luminescence. *Optical Materials Express*. 2021;11(1): 89–104. <https://doi.org/10.1364/OME.411432>
27. Kang M. H., Kim S. H., Jang S., ... Park J. K. Synthesis of silver sulfide nanoparticles and their photodetector applications. *RSC Advances*. 2018;8(50): 28447–28452. <https://doi.org/10.1039/C8RA03306D>

28. Feng J., Li X., Shi Z., ... Zhu L. 2D ductile transition metal chalcogenides (TMCs): novel high-performance Ag_2S nanosheets for ultrafast photonics. *Advanced Optical Materials*. 2019;8(6): 1901762. <https://doi.org/10.1002/adom.201901762>
29. Badali Y., Azizian-Kalandaragh Y., Akhlaghi E. A., Altindal S. Ultrasound-assisted method for preparation of Ag_2S nanostructures: fabrication of Au/ Ag_2S -PVA/n-Si Schottky barrier diode and exploring their electrical properties. *Journal of Electronic Materials*. 2020;49(1): 444–453. <https://doi.org/10.1007/S11664-019-07708-3>
30. Гусев А. Н., Мазинов А. С., Шевченко А. И., Тютюник А. С., Гурченко В. С., Брага Е. В. Исследование гетеропереходов на основе системы фуллерена и гидразона. *Прикладная физика*. 2019;6: 48–53. режим доступа: <https://applphys.orion-ir.ru/appl-19/19-6/PF-19-6-48.pdf>
31. Lin S., Feng Y., Wen X. et. al. Theoretical and experimental investigation of the electronic structure and quantum confinement of wet-chemistry synthesized Ag_2S nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015;119(1): 867–872. <https://doi.org/10.1021/jp511054g>
32. Kayanuma Y. Quantum-size effects of interacting electrons and hHoles in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Physical Review B*. 1988;38(14): 9797–9805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.9797>
33. Lu X., Li L., Zhang W., Wang C. Preparation and characterization of Ag_2S nanoparticles embedded in polymer fibre matrices by electrospinning. *Nanotechnology*. 2005;16(10): 2233–2237. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/043>
34. Sugiyama K., Ishii H., Ouchi Y., Seki K. Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies. *Journal of Applied Physics*. 2000;87(1): 295–298. <https://doi.org/10.1063/1.371859>
35. Kim S. Y., Lee J.-L., Kim K.-B., Tak Y.-H. Effect of ultraviolet–ozone treatment of indium–tin–oxide on electrical properties of organic light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*. 2004;95(5): 2560–2563. <https://doi.org/10.1063/1.1635995>
36. Tubtimtae A., Cheng K.-Y., Lee M.-W. Ag_2S quantum dot-sensitized WO_3 photoelectrodes for solar cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2014;18: 1627–1633. <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2385-3>
37. Lide D. R., Weast R. C. *CRC handbook of Chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1986.
38. Chen H., Lei Y., Yang X., Zhao C., Zheng Z. Using a CdS under-layer to suppress charge carrier recombination at the $\text{Ag}_2\text{S}/\text{FTO}$ interface. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;879: 160348. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160348>
39. Тютюник А. С., Гурченко В. С., Мазинов А. С. Исследование температурных зависимостей вольт-амперных характеристик гибридных органических материалов на основе цинковых комплексов. *Прикладная физика*. 2021;5: 81–87. <https://doi.org/10.51368/1996-0948-2021-5-81-87>
40. Lengyel G. Schottky emission and conduction in some organic insulating materials. *Journal of Applied Physics*. 1966;37(2): 807–810. <https://doi.org/10.1063/1.1708261>
41. Matsumura M., Jinde Y., Akai T., Kimura T. Analysis of current-voltage characteristics of organic electroluminescent devices on the basis of Schottky emission mechanism. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1996;35(11): 5735–5739. <https://doi.org/10.1143/jjap.35.5735>
42. Zhu Y. B., Geng K., Cheng Z. S., Yao R. H. Space-charge-limited current injection into free space and trap-filled solid. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2021;49(7): 2107–2112. <https://doi.org/10.1109/TPS.2021.3084461>
43. Gupta R. K., Ghosh K., Kahol P. K. Fabrication and electrical characterization of Au/p-Si/STO/Au contact. *Current Applied Physics*. 2009;9(5): 933–936. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.09.007>
44. Dhifaoui H., Aloui W., Bouazizi A. Optical, electrochemical and electrical properties of p-N,N-dimethyl-amino-benzylidene-malononitrile thin films. *Materials Research Express*. 2020;7(4): 045101. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7dfb>
45. Gusev A., Braga E., Tyutyunik A., ... Linert W. Synthesis, photoluminescence and electrical study of pyrazolone-based azomethine ligand Zn(II) complexes. *Materials*. 2020;13(24): 5698–1–12. <https://doi.org/10.3390/ma13245698>
46. Perepelitsa A. S., Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Latyshev A. N., Kotko A. S. Thermally stimulated luminescence of colloidal Ag_2S quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2018;198: 357–363. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.009>

Информация об авторах

Гурченко Владимир Сергеевич, аспирант кафедры радиофизики и электроники, Физико-технический институт, Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского (Симферополь, Республика Крым, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8270-3820>
gurchenko_v@mail.ru

Мазинов Алим Сеит-Аметович, д. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедры радиофизики и электроники, Физико-технический институт, Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского (Симферополь, Республика Крым, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0834-2390>
mazinovas@cfuv.ru

Смирнов Михаил Сергеевич, д. ф.-м. н., доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8765-0986>

smirnov_m_s@mail.ru

Гревцева Ирина Геннадьевна, к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1964-1233>

grevtseva_ig@inbox.ru

Нестеренко Лолита Павловна, к. ф.-м. н., доцент кафедры экспериментальной физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

lolita122@mail.ru

Овчинников Олег Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6032-9295>

ovchinnikov_o_v@rambler.ru

Поступила в редакцию 08.11.2022; одобрена после рецензирования 22.11.2022; принята к публикации 25.11.2022; опубликована онлайн 25.06.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 620.193

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11101>

Сравнение ингибирующей активности 3-алкил- и 3-гидроксиалкил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов в отношении коррозии меди в хлоридсодержащих средах

Д. В. Ляпун, А. А. Кружилин, Д. С. Шевцов, А. Ю. Потапов, Х. С. Шихалиев[✉]

²Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Медь широко используется как материал для технических решений в микроэлектронике, а также для изготовления различного теплообменного оборудования, используемого в агрессивных средах. Для снижения коррозионной активности среды используют ингибиторы коррозии. В настоящей статье приводятся результаты исследования антикоррозионной активности ряда производных класса 3-алкил- и 3-гидроксиалкил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазола в отношении коррозии меди в хлоридсодержащих средах. В ходе работ были синтезированы 3-алкил- и 3-гидроксиалкил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолы с разной длиной алкильного заместителя. С применением методов ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ/МС-анализа подтверждена их структура. По результатам электрохимических и прямых коррозионных испытаний установлены закономерности ингибирующей активности полученных соединений в кислой (1% р-р HCl) и нейтральной (боратный буферный раствор, pH = 7.4) хлоридсодержащих средах.

В нейтральной среде наибольшее защитное действие получено для 3-пропил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазола I, обладающего наиболее коротким алкильным радикалом без модификации ОН-группой. При увеличении концентрации в диапазоне от 0.01 до 10.0 ммоль/л ингибирующая активность возрастает. При увеличении длины алкильного радикала и/или введении ОН-группы наблюдается снижение или отсутствие защитного действия. Одновременно с этим, в кислой среде введение гидроксильной группы в алкильный заместитель 5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов увеличивает антикоррозионную эффективность только при достаточной длине углеродной цепи.

Наибольшая степень защиты получена для 17-(5-амино-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гептадекан-7-ола IV при концентрации 10.0 ммоль/л и достигает значения 97 %.

Ключевые слова: коррозия металла, медь, ингибиторы коррозии, гетероциклические соединения, аминотриазолы, физико-химические методы исследования

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.

Благодарности: Аналитические и электрохимические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Для цитирования: Ляпун Д. В., Кружилин А. А., Шевцов Д. С., Потапов А. Ю., Шихалиев Х. С. Сравнение ингибирующей активности 3-алкил- и 3-гидроксиалкил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов в отношении коррозии меди в хлоридсодержащих средах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 198–206. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11101>

For citation: Lyapun D. V., Kruzhillin A. A., Shevtsov D. S., Potapov A. Yu., Shikhaliev Kh. S. A comparison of the inhibitory activity of 3-alkyl- and 3-hydroxyalkyl-5-amino-1*H*-1,2,4-triazoles against copper corrosion in chloride-containing environments. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 198–206. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11101>

✉ Шихалиев Хидмет Сафарович, e-mail: shikh1961@yandex.ru

© Ляпун Д. В., Кружилин А. А., Шевцов Д. С., Потапов А. Ю., Шихалиев Х. С. 2023



1. Введение

Широкое использование меди в микроэлектронике и технологическом оборудовании обычно связывают с её высокой электро-, теплопроводностью и общей коррозионной стойкостью. Помимо этого, она обладает дополнительными специфическими свойствами, например, предотвращает обрастание морскими микроскопическими организмами, поскольку её ионы губительны для водорослей и моллюсков [1]. Это позволяет применять ее в судостроении, в рыбном хозяйстве и прочих сферах, подразумевающих длительную эксплуатацию металлов в подобных средах [2]. Однако, как и большинство металлов, медь подвержена коррозионному разрушению, причем для нее характерны локальные типы коррозии (питтинговая коррозия), возникающие при контакте твердой фазы с жидкой средой, содержащей, например, хлорид-ионы. Одним из самых распространенных способов уменьшения скорости разрушения при эксплуатации в различных средах является применение специальных органических ингибиторов коррозии [3].

Наибольшее практическое применение среди органических ингибиторов коррозии меди нашли гетероциклические соединения ряда азолов [4, 5]. Это связано с наличием комплекса свойств: хорошая растворимость в воде, высокая термическая стабильность, экологичность, экономичность и т. д. Ингибирующие свойства азолов [6–10] обусловлены тем, что атомы водорода, непосредственно связанные с атомом азота в азольном цикле, являются весьма подвижными. В результате существует возможность взаимодействия ингибитора с поверхностью металлов, сопровождающегося адсорбцией на ней и образованием защитных пленок [11].

Несмотря на обширный перечень уже известных соединений, для которых доказано ингибирующее действие, по-прежнему актуальна задача по поиску и исследованию свойств новых ингибиторов коррозии как для одного металла в конкретной среде, так и универсальных: для ряда металлов и сплавов, эксплуатируемых в различных условиях [12, 13].

Наиболее изученным ингибитором коррозии меди класса азолов является 1,2,3-бензотриазол [14–16], широко применяемый для защиты цветных металлов в настоящее время. Однако не только производные бензотриазола, но и некоторые другие, более гидрофильные триазолы [17] привлекают внимание исследователей для защиты меди и ее сплавов [18–19]. Так 3-ами-

но-1,2,4-триазол эффективнее бензотриазола предотвращает образование питтингов на медно-никелевом сплаве в аммиачном буферном растворе, содержащем хлориды или сульфаты [20]. Зачастую повышение эффективности таких ингибиторов достигается введением в триазольный цикл гидрофобного заместителя. Однако это снижает их растворимость в воде и может приводить к нарушению работы оборудования, в том числе за счет образования агломератов частиц с последующим засорением проводящих каналов [21, 22]. Получение ингибиторов коррозии с высокими защитными свойствами и удовлетворительной растворимостью является важной научно-практической задачей.

Цель настоящей работы – синтез соединений класса 3-алкил- и 3-гидроксиалкил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов, изучение и сравнение их ингибирующей активности по отношению к коррозии меди в нейтральных и кислых растворах, содержащих хлорид-ионы.

2. Экспериментальная часть

2.1. Спектральные методы анализа

Спектры ЯМР ¹H были получены на приборе Bruker DRX-500 (рабочая частота 500 МГц) в импульсном Фурье-режиме в ДМСО-*d*₆. Химические сдвиги протонов представлены в миллионных долях (м. д.) относительно остаточных сигналов протонов дейтерорастворителя или тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Хроматографический анализ чистоты полученных соединений проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity с УФ и масс-детектированием (времяпролетный детектор масс высокого разрешения Agilent 6230 TOF LC/MS, ионизация электрораспылением). Условия хроматографирования: колонка Gemini C18 (4.6×50 мм); диаметр частиц сорбента 5 мкм; линейное градиентное элюирование; подвижная фаза: элюент А – MeCN–H₂O, 2.5 : 97.5, 0.1 % CF₃COOH, элюент В – MeCN, 0.1 % CF₃COOH, скорость потока подвижной фазы 3.75 мл/мин; температура колонки 40 °С; объем инъекции 1.5 мкл.

2.2. Общая методика синтеза 3-замещенных 5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов (I–IV) в пиридине

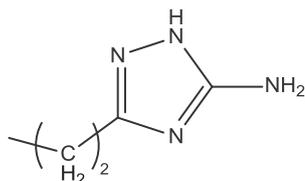
Смесь 0.1 моль гидрокарбоната аминокванидина, 0.1 моль соответствующего эфира карбоновой кислоты и 200 мл пиридина кипятили с обратным холодильником в течение 6–12 часов. Смесь охлаждали, отгоняли на ротонном испарителе пиридин и перекристаллизовыва-

ли остаток из смеси петролейный эфир – изопропиловый спирт. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали петролейным эфиром и сушили при 60 °С.

2.3. Общая методика синтеза 3-замещенных 5-амино-1Н-1,2,4-триазолов (I–IV) в бутаноле

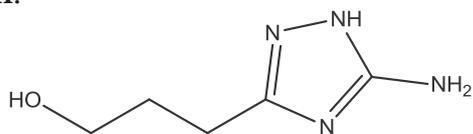
К 0.21 моль аминогуанидина добавляли 100 мл бутанола, затем порциями при перемешивании добавляли 0.21 моль соответствующей карбоновой кислоты. Смесь осторожно подогревали до 50 °С и после прекращения выделения углекислого газа кипятили с насадкой Дина-Старка. После прекращения отделения воды в ловушке реакционную массу охлаждали и отгоняли бутанол на ротаторном испарителе. Остаток перекристаллизовывали из смеси петролейный эфир – изопропиловый спирт. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывали, промывали петролейным эфиром и сушили при 60 °С.

3-Пропил-5-амино-1Н-1,2,4-триазол I.



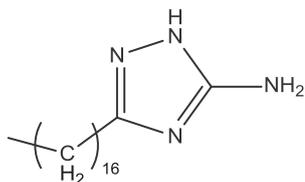
Выход 58–63 %, Т. пл. 134–136 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР ^1H : 0.88 (т, J = 7.5, 3H, CH_3); 1.52–1.57 (м, 2H, CH_2); 2.36 (т, J = 7.3, 2H, CH_2); 5.70 (с, 2H, NH_2); 11.45 (с, H, NH). Найдено, m/z: 127.0984 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_4+\text{H}^+$. Вычислено, m/z: 127.0979 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

3-(5-Амино-1Н-1,2,4-триазол-3-ил)пропан-1-ол II.



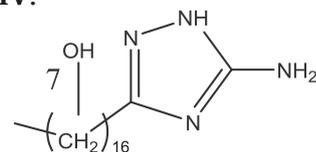
Выход 40–45 %, Т. пл. 128–130 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР ^1H : 1.48–1.55 (м, 2H, CH_2); 2.38 (т, J = 7.3, 2H, CH_2); 3.41 (м, 2H, CH_2); 4.44 (уш.с, 1H, OH); 5.67 (с, 2H, NH_2); 11.49 (с, H, NH). Найдено, m/z: 143.0821 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}+\text{H}^+$. Вычислено, m/z: 143.0855 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

3-Гептадецил-5-амино-1Н-1,2,4-триазол III.



Выход 41–49 %, Т. пл. 99–103 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР ^1H : 0.85 (т, J = 7.5, 3H, CH_3); 1.21–1.30 (м, 28H, 14 CH_2); 1.52–1.59 (м, 2H, CH_2); 2.37 (т, J = 7.3, 2H, CH_2); 5.54 (с, 2H, NH_2); 11.54 (с, H, NH). Найдено, m/z: 323.3180 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{N}_4+\text{H}^+$. Вычислено, m/z: 323.3171.

17-(5-Амино-1Н-1,2,4-триазол-3-ил)гептадекан-7-ол IV.



Выход 42–51 %, Т. пл. 102–103 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР ^1H : 0.85 (т, J = 7.5, 3H, CH_3); 1.24–1.39 (м, 12H, 6 CH_2); 1.53–1.60 (м, 2H, CH_2); 1.77–1.81 (м, 4H, 2 CH_2); 2.38 (т, J = 7.3, 2H, CH_2); 2.73–2.78 (м, 4H, 2 CH_2); 3.79–3.83 (м, 1H, CH); 4.44 (уш.с, 1H, OH); 5.54 (с, 2H, NH_2); 11.54 (с, H, NH). Найдено, m/z: 339.3220 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}+\text{H}^+$. Вычислено, m/z: 339.3220.

2.4. Электрохимические исследования в нейтральной среде

Электрохимические измерения проводили в аэрированном боратном буферном растворе (pH = 7.40) в присутствии активирующей добавки 0.01 моль/л NaCl. Исследования в данном растворе дают возможность получить информацию о пассивирующем действии триазолов и их способности стабилизировать пассивное состояние меди в условиях конкурентной адсорбции органического ингибитора и хлорида.

Поляризационные кривые регистрировали на электроде из меди М1, армированного в эпоксидную смолу, (площадь 0.75 cm^2) в электрохимической ячейке с неразделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-PRO. Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачной бумаге K2000, промывали дистиллированной водой и обезжиривали этанолом (х. ч.). Потенциалы электрода (E) измеряли относительно хлорид-серебряного электрода, соединяя пространство электрохимической ячейки и электрода сравнения посредством электролитического моста на основе агар-агара и нитрата натрия, и пересчитывали на шкалу стандартного водородного электрода (потенциал +201 мВ относительно с. в. э). Вспомогательный электрод – платиновая сетка.

После восстановления образованной на воздухе пленки оксида меди при $E = -0.60$ В в течение 15 мин поляризацию отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$.

Время до наступления стационарного состояния составляло от 3 до 5 минут. Далее при перемешивании вводили раствор NaCl с концентрацией (C_{Cl^-}) 0.01 моль/л и исследуемые ингибиторы. После установления нового значения $E_{\text{кор}}$ в течение 3–5 минут регистрировали анодные и катодные поляризационные кривые со скоростью сканирования потенциала 0.2 мВ/с от $E_{\text{кор}}$ в положительном и отрицательном направлениях соответственно.

Измерения для каждой концентрации вещества производили не менее 5 раз до получения воспроизводимых данных с последующей статистической обработкой результатов измерения.

2.5. Испытания в камере солевого тумана (нейтральная среда)

Коррозионные испытания проводили на медных пластинах (20×50 мм, толщина 0.2 мм), которые предварительно зачищали на наждачной бумаге K2000, промывали дистиллированной водой и обезжиривали этанолом (х. ч.). Защитную пленку ингибиторов получали выдержкой пластин в водном растворе с добавкой ингибиторов с концентрациями $C_{\text{инг}} = 1.0; 5.0$ и 10.0 ммоль/л в течение 60 минут при комнатной температуре. Образцы высушивали и помещали в камеру солевого тумана. В качестве раствора (ГОСТ Р 52763-2007) использовали 5%-ный р-р NaCl (pH = 6.5–7.2), который распылялся в виде тумана внутри камеры с испытуемыми образцами. Образцы орошали раствором с периодичностью 1 час при комнатной температуре и постоянной относительной влажности воздуха в камере 95–100 %. Осмотр образцов производился 3 раза в сутки, чтобы определить время появления первого коррозионного поражения ($\tau_{\text{кор}}$).

2.6. Гравиметрические испытания в кислой среде

Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9.905-82 «Методы коррозионных испытаний», 9.907-83 «Методы удаления продуктов после коррозионных испытаний» на медных пластинах (20×50 мм, толщина 0.2 мм). Пластины зачищали на наждачной бумаге K2000, промывали дистиллированной водой, обезжиривали этанолом (х. ч.) и сушили фильтровальной бумагой. Эксперименты проводили в 1%-ном растворе HCl (pH = 0.55) в течение 7 суток при естественной аэрации без перемешивания для трех образцов одновременно (для каждой концентрации ингибитора). Исследование антикоррозионной активности проводили для сис-

тем с концентрацией ингибитора $C_{\text{инг}} = 1.0; 5.0$ и 10.0 ммоль/л.

Скорость коррозии определяли по потере массы образцов и рассчитывали по формуле:

$$k_{\text{инг}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t},$$

где $\Delta m = m_0 - m$ (m_0 – масса образца до начала эксперимента; m – масса образца после испытаний, г; S – площадь пластины, м²; t – время проведения эксперимента, сут).

Для каждого раствора определяли скорость коррозии k_0 без добавки ингибитора (k_0 (1%-ного р-ра HCl) = 44 г/м²·сут). Эффективность ингибирующего действия производных аминотриазола оценивали по величине коэффициента торможения $\gamma = k_0/k_{\text{инг}}$ и степени защиты:

$$Z = \left[\frac{k_0 - k_{s=3}}{k_0} \right] \cdot 100 \%,$$

где k_0 и $k_{\text{инг}}$ – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с ингибитором соответственно.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Электрохимические исследования в нейтральной среде

На основании результатов электрохимических измерений производили сравнение данных для раствора без добавки ингибиторов (контрольный эксперимент) и в присутствии веществ I–IV. В качестве анализируемых параметров рассматривали влияние $C_{\text{инг}}$ на величину $E_{\text{кор}}$, а также на изменение плотности тока (i) на начальных участках анодных (АПК) и катодных (КПК) поляризационных кривых.

Введение 3-пропил-5-амино-1H-1,2,4-триазола I в диапазоне концентраций $C_{\text{инг}} = 0.01$ –1.00 ммоль/л приводит к смещению $E_{\text{кор}}$ на 39–66 мВ в катодную область относительно контрольного эксперимента (табл. 1). На АПК и КПК в присутствии 3-пропил-5-амино-1H-1,2,4-триазола I наблюдается уменьшение плотности тока относительно контрольного эксперимента (рис. 1а). При увеличении концентрации вещества КПК не изменяются, а на АПК имеет место снижение плотности тока.

По данным [23] на начальных участках АПК происходит окисление меди с образованием комплексов по схеме:

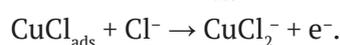
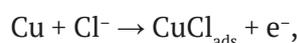


Таблица 1. Стационарные значения $E_{кор}$ меди в боратном буферном растворе (pH = 7.40) в присутствии 0.01 М NaCl и ингибиторов I–IV различной концентрации

Ингибитор	Концентрация ингибитора, $C_{ин}$, ммоль/л			
	0.00	0.01	0.10	1.00
I	+176	+135	+110	+120
II		+181	+154	+181
III		+177	+151	–
IV		+200	+186	+175

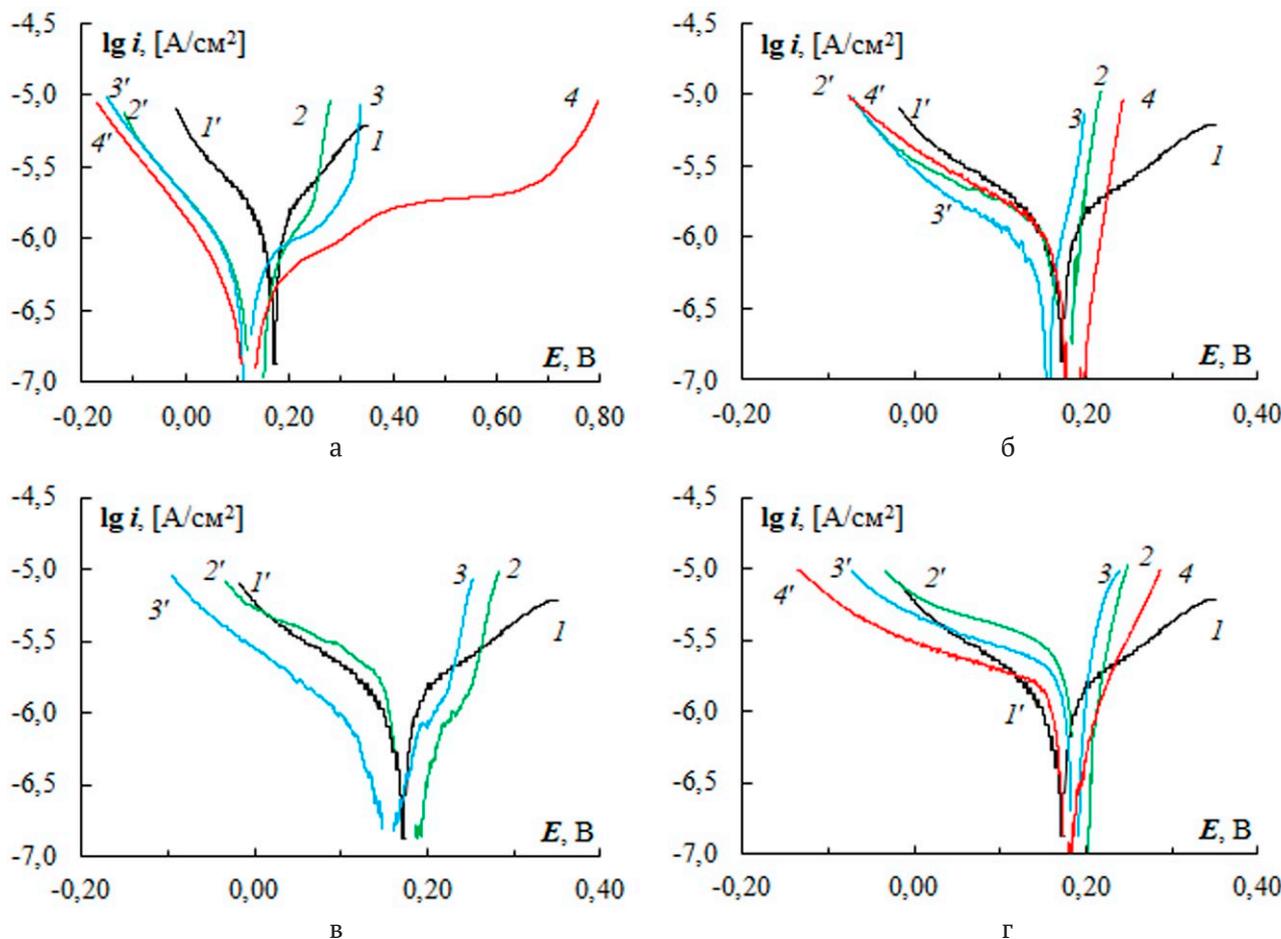
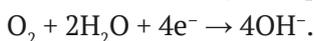


Рис. 1. Анодные (1–4) и катодные (1'–4') поляризационные кривые, полученные на меди в боратном буфере (pH = 7.40) с 0.01 М NaCl и ингибитора 3-пропил-5-амино-1H-1,2,4-триазола I (а), 3-(5-амино-1H-1,2,4-триазол-3-ил)пропан-1-ола II (б), 3-гептадецил-5-амино-1H-1,2,4-триазола III (в), 17-(5-амино-1H-1,2,4-триазол-3-ил)гептадекан-7-ола IV (г) с концентрацией $C_{ин}$ (ммоль/л): 1, 1' – без добавки; 2, 2' – 0.01; 3, 3' – 0.10; 4, 4' – 1.00

На катоде при этом протекает восстановление окислителя (кислорода воздуха):



Таким образом, введение 3-пропил-5-амино-1H-1,2,4-триазола I позволяет предполагать ингибирующее действие по отношению к коррозии меди в нейтральном растворе в присутствии хлоридов с преобладающим влиянием на анодный процесс окисления металла. В диапазо-

не концентраций $C_{ин} = 0.01–1.00$ ммоль/л наблюдается увеличение ингибирующей активности.

При добавлении 3-(5-амино-1H-1,2,4-триазол-3-ил)пропан-1-ола II и 3-гептадецил-5-амино-1H-1,2,4-триазола III изменение $E_{кор}$ относительно контрольного эксперимента наблюдается только при $C_{ин} = 0.10$ ммоль/л на –22 и –25 мВ соответственно (табл. 1). Плотность тока на АПК с 3-(5-амино-1H-1,2,4-триазол-3-ил)пропан-

1-олом **II** для всех изученных концентраций возрастает быстрее, чем в растворе без добавки (рис. 1б). На КПК при $C_{ин} = 0.10$ ммоль/л получено снижение i . Т. е. незначительное ингибирующее действие может проявляться для данного вещества только при $C_{ин} = 0.10$ ммоль/л за счет снижения скорости восстановления окислителя (кислорода воздуха).

Плотность тока на начальных участках АПК с 3-гептадецил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолом **III** снижается относительно контрольного эксперимента (рис. 1в), на КПК различие получено при $C_{ин} = 0.10$ ммоль/л. Таким образом, введение 3-гептадецил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазола **III** позволяет предполагать ингибирующее действия по отношению к коррозии меди в нейтральном растворе в присутствии хлоридов с преобладающим влиянием на анодный процесс окисления металла. В диапазоне концентраций $C_{ин} = 0.01–0.10$ ммоль/л наблюдается увеличение ингибирующей активности, которая менее выражена, относительно 3-пропил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазола **I**.

Введение 17-(5-амино-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гептадекан-7-ола **IV** при минимальной изученной $C_{ин} = 0.01$ ммоль/л вызывает смещение $E_{кор}$ на +24 мВ относительно раствора без добавки. При возрастании $C_{ин}$ до 1.00 ммоль/л, значение $E_{кор}$ совпадает с результатом для контрольного эксперимента. Начальные участки КПК не различимы с контрольным экспериментом. На АПК плотность тока возрастает быстрее. По результатам электрохимических измерений не представляется возможным прогнозировать инги-

бирующее действие 17-(5-амино-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гептадекан-7-ола **IV** по отношению к коррозии меди в нейтральном растворе в присутствии хлоридов.

Таким образом, в ряду изученных производных 3-алкил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов по результатам электрохимических измерений в нейтральном азрированном растворе (pH = 7.4) в присутствии 0.01 моль/л NaCl получено увеличение ингибирующей активности при отсутствии ОН-группы и уменьшении длины углеводородного радикала. В работе [24] установили снижение ингибирующей активности при увеличении длины (объема) заместителей, несмотря на повышение поверхностной активности. Авторы объяснили этот эффект пространственными затруднениями в процессе адсорбции и при образовании комплексных соединений с медью. Введение ОН-группы повышает гидрофильность молекулы.

3.2. Испытания в камере солевого тумана (нейтральная среда)

Результаты натурных испытаний в камере солевого тумана (периодическое орошение нейтральным хлоридным раствором) с одной стороны имеет тенденции аналогичные результатам электрохимических измерений в растворе (табл. 2). Наибольшее значение $\tau_{кор}$ получено для 3-пропил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазола **I**. Параметр $\tau_{кор}$ увеличивается относительно контрольного эксперимента в 10 раз при $C_{ин} = 1.0$ ммоль/л и в 12.5 раз при $C_{ин} = 10.0$ ммоль/л. Для медных пластин после выдержки в растворах 3-(5-ами-

Таблица 2. Сравнительные результаты натурных испытаний 3-замещенных 5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов **I–IV**

Ингибитор	$C_{ин}$, ммоль/л	1 % р-р HCl			Солевой туман $\tau_{кор}$, ч
		k , г/м ² -сут	γ	Z , %	
Без ингибитора	0.0	44.0	1.0	-	4
I	1.0	43.9	1.0	3.3	40
	5.0	41.9	1.0	1.4	44
	10.0	37.3	1.1	12.2	50
	1.0	23.0	1.0	-0.7	21
II	5.0	22.1	1.0	2.9	30
	10.0	21.2	1.1	7.0	30
	1.0	52.7	0.8	-24.0	20
III	5.0	49.4	0.9	-16.2	22
	10.0	14.6	2.9	65.6	27
	1.0	1.5	16.0	93.8	15
IV	5.0	7.9	3.1	68.2	17
	10.0	0.7	35.3	97.2	24

но-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)пропан-1-ола **II** и 3-гептадецил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазола **III** при $C_{\text{ин}} = 1.0$ ммоль/л время до образования коррозионных поражений увеличивается в 5.2 и 5 раз соответственно, при $C_{\text{ин}} = 10.0$ ммоль/л в 7.5 и 6.8 раз. Для 17-(5-амино-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гептадекан-7-ола **IV** $\tau_{\text{кор}}$ увеличивается от 3.8 до 6 раз в рассматриваемом диапазоне $C_{\text{ин}}$.

С другой стороны, очевидно проявление ингибирующего действия с трендом на увеличение ингибирующей активности при увеличении $C_{\text{ин}}$. Это может быть объяснено различиями в процедуре подготовки к эксперименту: для электрохимических измерений потенциальные ингибиторы **I–IV** вводили одновременно с активатором (хлоридами), а для испытаний в камере солевого тумана пластины меди выдерживали в растворе с добавками **I–IV** и после выдержки воздействовали хлоридным раствором.

3.3. Гравиметрические испытания в кислой среде

Наибольшая степень защиты (> 68%) в 1%-ном растворе HCl получена для 17-(5-амино-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гептадекан-7-ола **IV**. При $C_{\text{ин}} = 1.0$ и 10.0 ммоль/л данный параметр достигает 93 и 97 %. Для 3-гептадецил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазола **III** только при $C_{\text{ин}} = 10.0$ ммоль/л установлено ингибирующее действие со степенью защиты 65 %. При меньших концентрациях имеет место интенсификация коррозии на 16–24 %.

Для веществ **I, II** с коротким алкильным заместителем степень защиты составила от 0 до 12 %, т. е. они не оказывают ингибирующего действия по отношению к коррозии меди в исследуемом растворе.

Таким образом, в ряду изученных производных 3-алкил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов по результатам гравиметрических испытаний в кислом аэрированном 1%-ном растворе HCl (pH = 0.55) получено увеличение ингибирующей активности при включении OH-группы и увеличении длины углеводородного радикала. Это согласуется с данными [25], где в растворе HCl, аминотриазол и его короткоцепочечные модификации проявляют невысокие защитные свойства при концентрациях до 10 ммоль/л.

4. Выводы

Проведен синтез и доказана структура 3-алкил- и 3-гидроксиалкил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазолов с разной длиной алкильного заместителя. Для нейтральной хлоридсодержащей сре-

ды наибольший защитный эффект получен для 3-пропил-5-амино-1*H*-1,2,4-триазола с коротким алкильным заместителем из изученных веществ. При увеличении концентрации ингибирующая активность возрастает. С увеличением длины углеводородного радикала и при введении в структуру OH-группы ингибирующая активность снижается. Данные потенциодинамических и натуральных измерений в камере солевого тумана согласуются. Для кислой среды (1%-ный раствор HCl) наиболее высокое ингибирующее действие по результатам гравиметрических измерений получено для 17-(5-амино-1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)гептадекан-7-ола с длинным алкильным заместителем с достижением степени защиты 97% при концентрации 10.0 ммоль/л. При уменьшении длины углеводородного радикала и отсутствии OH-группы степень защиты снижается.

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

- Isei M. O., Stevens D., Kamunde C. Temperature rise and copper exposure reduce heart mitochondrial reactive oxygen species scavenging capacity. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*. 2021;243: 108999. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2021.108999>
- Коршунова Т. *Медь и медные сплавы*. М.; Инфа-Инженерия; 2020. 156 с.
- Tasić Ž. Z., Petrović Mihajlović M. B., Radovanić M. B., Antonijević M. M. New trends in corrosion protection of copper. *Chemical Papers*. 2019;73: 2103–2132. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00774-1>
- Kear G., Barker B. D., Walsh F. C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media — a critical review. *Corrosion Science*. 2004;46: 109–135. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(02\)00257-3](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(02)00257-3)
- Finsgar M., Milosev I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. *Corrosion Science*. 2010;52: 2737–2749. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002>
- Кузнецов Ю. И., Казанский Л. П. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов. *Успехи химии*. 2008;77(3):

227–241. <https://doi.org/10.1070/RC2008v-077n03ABEH003753>

7. Kuznetsov Yu. I. Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. Review. Part V. 1H-1,2,4-triazole and its derivatives. Copper and its alloys. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2022;11(3): 965–979. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-5>

8. Schapira J., Vincent J., Lovy Aime L. R. *New application of aminotriazole, composition containing it and process for its use*. Патент FR No. 2656630, Publ. 05.07.1991.

9. Кузнецов Ю. И., Авдеев Ю. Г., Зель О. О. *Ингибитор кислотной коррозии металлов*. Патент РФ, № 2539129. Оpubл. 10.01.2015, бюл. № 1.

10. Кузнецов Ю. И., Фролова Л. В., Авдеев Ю. Г., Андреев Н. Н., Зель О. О. *Ингибитор сероводородной коррозии и наводороживания металлического оборудования*. Патент РФ, № 2539132. Оpubл. 10.01.2015, бюл. № 1.

11. Макарычев Ю. Б., Архипушкин И. А., Карпухина Т. А., Шихалиев Х. С., Казанский Л. П. Формирование некоторыми азолами защитных нанослоев на поверхности цинка из водных растворов. Ч. 1. *Коррозия: материалы, защита*. 2016;2: 20–27. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25501817>

12. Khiati Z., Othman A. A., Sanchez-Moreno M., Bernard M.-C., Joiret S., Sutter E. M. M., Vivier V. Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole. *Corrosion Science*. 2011;53: 3092–3099. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.042>

13. Finšgar M. EQCM and XPS analysis of 1, 2, 4-triazole and 3-amino-1,2,4-triazole as copper corrosion inhibitors in chloride solution. *Corrosion Science*. 2013;77: 350–359. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.026>

14. Skrypnikova E. A., Kaluzhina S. A., Agafonova L. E. Inhibition of copper pitting corrosion in alkaline sulphate media by benzotriazole at elevated temperatures. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2014;3(1): 59–65. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-1-059-065>

15. Dugdale I., Cotton J. B. An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole. *Corrosion Science*. 1963;2(1): 69–75. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(63\)80001-3](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(63)80001-3)

16. Poling G. W. Reflection infra-red studies of films formed by benzotriazole on Cu. *Corrosion Science*. 1970;10: 359–370. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(70\)80026-9](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(70)80026-9)

17. Goncharova O. A., Luchkin A. Yu., Andreev N. N., Andreeva N. P., Vesely S. S. Triazole derivatives as chamber inhibitors of copper corrosion. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*.

2018;7(4): 657–672. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-12>

18. Kuznetsov Yu. I. New possibilities of metal corrosion inhibition by organic heterocyclic compounds. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2012;1(1): 3–15. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-1-003-015>

19. Kuznetsov Y. I., Shikhaliev K. S., Agafonkina M. O., Andreeva N. P., Arkhipushkin I. A., Potapov A. Y., Kazansky L. P. Effect of substituents in 5-R-3-amino-1,2,4-triazoles on the chemisorption on copper surface in neutral media. *Corrosion engineering science and technology*. 2021;56(1): 50–60. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1807087>

20. Es-Salah K., Keddam M., Rahmouni K., Srihari A., Takenouti H. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. *Electrochimica Acta*. 2004;49 (17–18): 2771–2778. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.038>

21. Moussa M. N. H., El-Far A. A., El-Shafei A. A. The use of water-soluble hydrazones as inhibitors for the corrosion of C-steel in acidic medium. *Materials Chemistry and Physics*. 2007;105: 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.04.007>

22. Rivera-Grau L. M., Casales M., Regla I., Ortega Toledo D. M., Ascencio-Gutierrez J. A., Porcayo Calderon J., Martinez-Gomez L. Effect of organic corrosion inhibitors on the corrosion performance of 1018 carbon steel in 3% NaCl solution. *International Journal of Electrochemical Science*. 2013;8: 2491–2503. Режим доступа: <http://electrochemsci.org/papers/vol8/80202491.pdf>

23. Lee H. P. Nobe K. Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media. *Journal of the Electrochemical Society*. 1986;133(10): 2035. <https://doi.org/10.1149/1.2108335>

24. Kuznetsov Yu. I. Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. Review. Part V. 1H-1, 2, 4-Triazole and its derivatives. Copper and its alloys. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2022;11: 965–979. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-5>

25. El Issami S. Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu HCl 0.5 M par les composés organiques de type triazole. Inhibition of copper corrosion in HCl 0.5 M medium by some triazolic compounds. *Annales de Chimie Science Des Matériaux*. 2002;27(4): 63–72. [https://doi.org/10.1016/s0151-9107\(02\)80019-8](https://doi.org/10.1016/s0151-9107(02)80019-8)

Информация об авторах

Ляпун Денис Викторович, инженер кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5187-124X>
dshef@yandex.ru

Кружилин Алексей Александрович, к. х. н., н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2262-0131>

kruzhilin.alexey@gmail.com

Шевцов Дмитрий Сергеевич, м. н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4480-787X>

shevtsov@chem.vsu.ru

Потапов Андрей Юрьевич, д. х. н., заведующий лабораторией органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8084-530X>

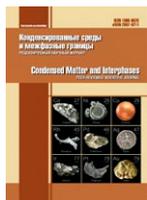
pistones@mail.ru

Шихалиев Хидмет Сафарович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>

shikh1961@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023; одобрена после рецензирования 30.01.2023; принята к публикации 15.02.2023; опубликована онлайн 25.06.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11102>

Локализация молекул белка Dps *E.coli* в матрице нитевидного кремния по данным растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Е. В. Паринава^{✉1}, С. С. Антипов^{1,2}, V. Sivakov³, Е. А. Беликов¹, О. А. Чувенкова¹,
Ю. С. Какулия¹, С. Ю. Требунских¹, М. С. Скоробогатов¹, Р. Г. Чумаков⁴, А. М. Лебедев⁴,
В. Г. Артюхов¹, С. Ю. Турищев¹

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

²Институт биофизики клетки РАН
ул. Институтская, 3, Пущино, 142290, Российская Федерация

³Leibniz Institute of Photonic Technology, Department Functional Interfaces.
Albert Einstein st. 9, 07745 Jena, Germany

⁴Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва 123182, Российская Федерация

Аннотация

Работа посвящена исследованиям особенностей морфологии и её взаимосвязи с составом поверхности и внутренней части массивов нитевидного кремния в результате совмещения с наноматериалом природного происхождения – бактериальным ферритинподобным белком Dps.

Нитевидный кремний формировался методом жидкофазного металл-ассистированного химического травления. Для получения рекомбинантного белка в качестве продуцентов использовались клетки *Escherichia coli* BL21*(DE3), а очистку осуществляли хроматографически. Совмещение нитевидного кремния с молекулами белка проводилось путем его наслаивания в лабораторных условиях с последующим высушиванием. Полученный в результате гибридный материал изучался методом растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Исходные массивы нитевидного кремния имеют резкие границы в поверхностной части. Диаметр нитей кремния составляет около 100 нм, в то время как расстояния между нитями могут варьироваться в широких пределах, достигая нескольких сотен нанометров или быть менее 100 нанометров, в зависимости от условий формирования, при отсутствии заметных переходных слоев. Формируемые таким образом поры доступны для заполнения белком при осаждении.

Продемонстрирована эффективность применения метода растровой электронной микроскопии для изучения морфологии гибридного материала "нитевидный кремний – бактериальный белок Dps" и метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии совместно с ионным травлением для изучения состава и физико-химического состояния. Взаимодополняющими результатами показано, что молекулярная культура, представляющая собой раствор олигомеров рекомбинантного белка Dps бактериальных клеток *E.coli*, может проникать вглубь пор нитевидного массива, обладающего чрезвычайно развитой поверхностью. Продемонстрирована возможность управлять наполнением массивов нитевидного кремния при варьировании морфологии пор и иных режимов формирования структур, их поверхности.

✉ Паринава Елена Владимировна, e-mail: parinova@phys.vsu.ru

© Паринава Е. В., Антипов С. С., Sivakov V., Беликов Е. А., Чувенкова О. А., Какулия Ю. С., Требунских С. Ю., Скоробогатов М. С., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Артюхов В. Г., Турищев С. Ю., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Полученные данные могут быть использованы при проработке возможностей функционализации развитой поверхности кремниевых нитей путем их управляемого покрытия при контролируемой доставке биогридного материала.

Ключевые слова: наноструктуры, биомолекулы, гибридные материалы, развитая поверхность, рекомбинантный ферритинподобный белок Dps, нитевидный кремний, растровая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках научного проекта № 19-72-20180. Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации СП-189.2021.1 для молодых ученых в части формирования массивов нитевидного кремния, методологии работ с молекулами белка из клеточного материала *E.coli*.

Для цитирования: Парина Е. В., Антипов С. С., Sivakov V., Беликов Е. А., Чувенкова О. А., Какулия Ю. С., Требунских С. Ю., Скоробогатов М. С., Чумаков Р. Г., Лебедев А. М., Артюхов В. Г., Турищев С. Ю. Локализация молекул белка Dps *E.coli* в матрице нитевидного кремния по данным растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 207–214. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11102>

For citation: Parinova E. V., Antipov S. S., Sivakov V., Belikov E. A., Chuvenkova O. A., Kakuliia I. S., Trebunskikh S. Yu., Skorobogatov M. S., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Artyukhov V. G., Turishchev S. Yu. Localization of the *E.coli* Dps protein molecules in a silicon wires matrix according to scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 207–214. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11102>

1. Введение

Одним из современных и актуальных направлений развития технологий формирования новых функциональных наноматериалов, представляющих высокий научный и практический интерес, является создание и изучение структур на основе совмещения известных и хорошо технологически проработанных неорганических наноматериалов и биополимеров, в том числе природного происхождения [1, 2]. Широко известный нитевидный кремний (Si-NW) остается привлекательным для исследователей материалом из-за простой, хорошо отработанной и экономичной технологии его получения, способности к фотолюминесценции в видимой области спектра при комнатной температуре [3, 4] и возможности использования таких структур для генерации водорода [5]. Наличие у Si-NW чрезвычайно развитой поверхности является важной характеристикой, которая усиливает привлекательность этого материала. Адресная доставка наночастиц, в том числе нано- биогридных, их контролируемое распределение при функционализации 3D-развитых поверхностей является актуальным направлением применения нитевидного кремния [6–8].

Одним из характерных примеров образования природного функционального нано- биогридного материала является накопление неорганических наночастиц внутри природной белковой молекулы [7, 9]. Белок Dps (ДНК-связывающий белок голодающих клеток) бактерий *Escherichia coli* является представителем бактериальных ферритинов [10]. Размер внешней оболочки бактериального белка Dps составляет око-

ло 9 нм. Белковая часть включает 12 одинаковых субъединиц со структурой гомододекамера [9, 10]. Молекулы белка Dps способны осуществлять накопление (депонирование) ионов железа, накапливая их в виде неорганических наночастиц системы железо–кислород [9] внутри полых частей белка, обладающей диаметром до 5 нм [9, 10]. Таким образом, додекамер Dps является потенциальным контейнером природного происхождения, который может служить для накопления, хранения и адресной доставки наноматериалов, в том числе в различные матрицы с развитой 3D поверхностью. Следовательно, вопрос изучения результата совмещения массивов нитевидного кремния Si-NW с олигомерами рекомбинантного белка Dps, полученного из клеток *E. coli*, является актуальным с точки зрения разработки и применения новых гибридных материалов, сочетающих неорганические структуры, обладающие заданными свойствами, с функциональными наноматериалами природного происхождения.

Ранее методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), нами была показана потенциальная возможность заполнения развитой и доступной для функционализации поверхности нитевидного кремния молекулами белка Dps *E. coli* [6, 8]. В настоящей работе данные о морфологии дополнены результатами применения метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), чувствительного к составу и физико-химическому состоянию поверхности изучаемого объекта, совместно с фокусированным ионным травлением с целью установления возможности заполнения пространства между нитями Si-NW молекулярной культурой рекомбинантного белка.

2. Экспериментальная часть

Нитевидный кремний был сформирован методом металл-ассистированного жидкофазного химического травления [3, 4]. Подложки кристаллического кремния *p*- и *n*- типов (удельная проводимость $\sim 1\text{--}5 \text{ }\Omega/\text{см}$ и $< 0.02 \text{ }\Omega/\text{см}$ соответственно) промывались 10 секунд в растворе 2%-ной плавиковой кислоты HF. Осаждения наночастиц серебра на поверхность пластин проходило путем погружения в раствор AgNO_3 (0.01 М) и HF (5 М) на 15 с (подложки *p*- типа) и 45 с (подложки *n*- типа). Затем проводилось травление в 30%-ном растворе H_2O_2 и HF (5 М) в течение 180 секунд с последующим удалением наночастиц серебра промывкой в растворе HNO_3 (65 %) в воде в течение 10 минут. Сформированные таким образом структуры высушивались на воздухе в лабораторных условиях.

Клетки бактерий *Escherichia coli* BL21*(DE3), далее *E.coli*, трансформированные pGEM_dps, использовались в качестве продуцентов для получения рекомбинантного белка Dps. Подробные сведения о получении рекомбинантного белка, методе его выделения и очистке, удаления неорганических компонентов с помощью ступенчатого гидролиза и диализа, приведены в работе [9]. Раствор белка имел концентрацию 2 мг/мл в буфере, содержащем 10 mM NaCl, 50 mM tris-HCl (pH 7.0) и 0.1 mM EDTA. Размеры белковых молекул контролировались методом динамического светорассеяния [11]. Было произведено однократное наслаивание 10 мкл раствора молекул белка на поверхность массивов Si-NW с последующим высушиванием в лабораторных условиях.

Морфология поверхностей исходного массива Si-NW и гибридной структуры на его основе с наслаиванием белком исследовались методом растровой электронной микроскопии. Использовался микроскоп Carl Zeiss ULTRA 55 в режиме регистрации вторичных электронов с малым значением ускоряющего напряжения 2 кВ, что необходимо для работы со структурами биологического происхождения. Для оценки площадей, занимаемых нитевидным массивом и пустотами, а также степени заполнения массивов молекулярной культурой использовался программный пакет Image J.

Исследования методом РФЭС производились на модуле ЭСХА сверхвысоковакуумной экспериментальной станции НАНОФЭС синхротрона «Курчатов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Москва), оснащенном анализатором энергий электро-

нов SPECS Phoibos 150 [12]. Использовалось монохроматизированное AlK α излучение рентгеновской трубки (1486.61 эВ), глубина информативного слоя составила $\sim 2\text{--}3 \text{ нм}$ [13]. Были зарегистрированы обзорные спектры в диапазоне энергий связи 0–850 эВ. Для нормализации и калибровки данных был использован стандартный подход, основанный на независимой регистрации сигнала чистой золотой фольги (Au 4f). Для идентификации особенностей обзорных спектров использовались известные базы данных, из которых были выбраны актуальные и наиболее точные (монохроматические) спектры [13–15]. Фокусированный источник травления поверхности ионами аргона использовался при ускоряющем напряжении 3 кВ с длительностью травления 20 минут. Площадь участка травления выбиралась с превышением области поверхности, от которой регистрировались данные РФЭС.

3. Результаты и обсуждение

Данные РЭМ, полученные для исходных массивов нитевидного кремния подложек *p*- и *n*-типа, приведены на рис. 1 (а, в) и в том же масштабе для массивов нитевидного кремния после наслаивания молекулярной культуры белка, полученной от бактерий *E.coli* рис. 1 (б, г) соответственно. Для подложек *p*-типа, с учетом их значительно большей удельной проводимости ($\sim 1\text{--}5 \text{ }\Omega/\text{см}$) по сравнению с подложками *n*-типа ($< 0.02 \text{ }\Omega/\text{см}$), было выбрано меньшее время осаждения серебра согласно [3]. Это привело к образованию меньших по размеру наночастиц Ag на поверхности кристаллического кремния *p*-типа и при прочих равных условиях к более выраженному формированию нитей в процессе травления. Для массивов нитевидного кремния подложек *p*-типа характерно более однородное распределение пустот субмикронного размера $\sim 200\text{--}500 \text{ нм}$ между нитями, наряду с равномерными, в целом, размерами стенок. В то же время для подложек *n*-типа наблюдаются крупные пустоты аналогичного размера совместно со значительно меньшими, размером около 10–100 нм. Сформированные характерные верхние части нитей обозначены стрелкой 1, а пустоты обозначены стрелкой 2 на рис. 1 (а, в). Все наблюдаемые пустоты массивов нитевидного кремния представляются доступными для заполнения в результате наслаивания молекул белка Dps, обладающими размером до 10 нм.

После наслаивания молекулярной культуры рекомбинантного бактериального белка Dps

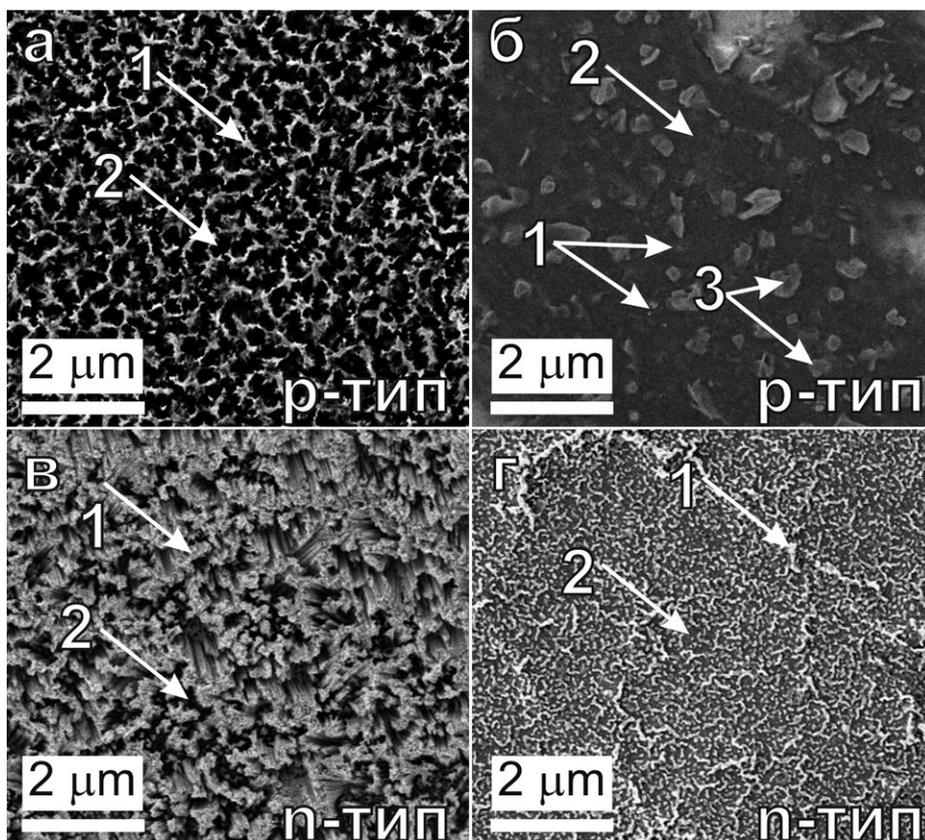


Рис. 1. Растровая электронная микроскопия поверхности исходных образцов массивов нитевидного кремния, сформированных из подложек *p*-типа (а) и *n*-типа (в), а также после наложения молекулярной культуры белка Dps (б) и (г), соответственно. 1 – вершины нитей (стенок пустот), 2 – пустоты между нитями, 3 – частицы соли NaCl после высушивания

E.coli и последующего высушивания морфология поверхности изменилась. На рис. 1 приведены данные РЭМ для подложек *p*-типа (рис. 1б) и *n*-типа (рис. 1г). Приведенные данные свидетельствуют о явном переполнении объемов в пустотах нитевидного массива подложки *p*-типа в присутствии молекул Dps (рис. 1б). Отдельные небольшие участки, вероятнее всего, представляют собой наиболее верхние части нитей (стрелка 1). На поверхности также находятся достаточно крупные образования субмикронных размеров, которые предположительно представляют собой остаточную соль из культуральной среды, в которой культивировались клетки-продуценты, или что более вероятно, буферного раствора, используемого для поддержания конформации додекамера Dps, в котором происходило непосредственное наслаивание молекулярной культуры. Этой солью, согласно протоколу экспериментов, является NaCl. Однако следы выхода соли не отмечены для нитевидного кремния, сформированного на подложках *n*-типа (рис. 1г). Здесь также можно от-

метить наполнение пустот (стрелка 2), однако со значительно большим количеством непокрытых вершин нитей кремния. При условии выдержки единых условий эксперимента мы связываем это наблюдение с большим объемом сформированных пустот нитевидного массива, доступных для заполнения молекулярной культурой. Увеличенное в три раза время осаждения серебра на поверхность (размер наночастиц серебра согласно [3] больше) при гораздо меньшем удельном сопротивлении подложек *n*-типа по сравнению с *p*-типом приводит к более выраженной «растравленности» и, как следствие, большим объемам пространства между ними, доступным для заполнения, что находится в хорошем согласии с [3, 6, 8]. Отсутствие образований NaCl на поверхности предположительно можно объяснить проникновением соли вглубь пор, до образования крупных частиц в результате высушивания.

Обзорные спектры РФЭС приведены на рис. 2 для подложек нитевидного кремния *p*-типа после наслаивания молекулярной культуры. Стоит отметить, что мы не приводим обзорные РФЭС

спектры исходных подложек обоих типов и массивов нитей до заполнения белком по причине их практически полной идентичности. Исключение составляют перераспределения интенсивностей $2s$ и $2p$ линий кремния по отношению к интенсивности линии $1s$ кислорода, что связано, очевидно, с увеличением количества поверхности нитевидных массивов, доступной для окисления. Для массива нитей кремния после наслоения молекулярной культуры Dps клеток *E.coli* отмечаются все линии, соответствующие биологической компоненте изученного образца. В первую очередь $1s$ линия углерода – наиболее значимая по интенсивности, а также присутствие $1s$ линий азота и кислорода. Слабый по интенсивности набор линий натрия и хлора в совокупности с наблюдением заметной Na KLL Оже-линии свидетельствуют о некотором присутствии соли на поверхности. Сопоставление с результатами РЭМ может предполагать покрытие частиц NaCl, наблюдаемых микроскопически, слоем остаточной молекулярной культуры Dps. Помимо этого, стоит отметить наличие едва заметных линий $2s$ и $2p$ кремния, что подтверждает предположение о переполнении массива нитей, сформированных на подложке p -типа по данным РЭМ.

В отличие от работ, опубликованных ранее, в которых для травления использовались «мягкие» режимы [16, 7], в данной работе мы использовали относительно высокое ускоряющее напряжение ионов аргона (3 кВ) для удаления значительной части поверхности за 20 минут травления. Оценка скорости травления при использовании модуля станции НАНОФЭС наряду с калибровочными измерениями показывают скорость удаления для атомов кремния ~ 2.5 нм/мин. Для остаточной части молекулярной культуры эта скорость может отличаться в несколько раз [17]. Удаление более 50 нм поверхности ионным пучком приводит к значительным изменениям. Линии NaCl становятся основными по интенсивности, подтверждая предположение, сделанное выше, о покрытии частиц соли остаточным белком. Интенсивности линий кремния тоже становятся более выраженными, что также предполагает удаление значительного количества белка с части поверхности, подвергнутой ионному травлению.

Наконец отметим, что после удаления части поверхности интенсивность линии $1s$ кислорода практически не изменилась, однако пик стал двухкомпонентным. Сохранение интенсивности может быть связано с сохранением наполне-

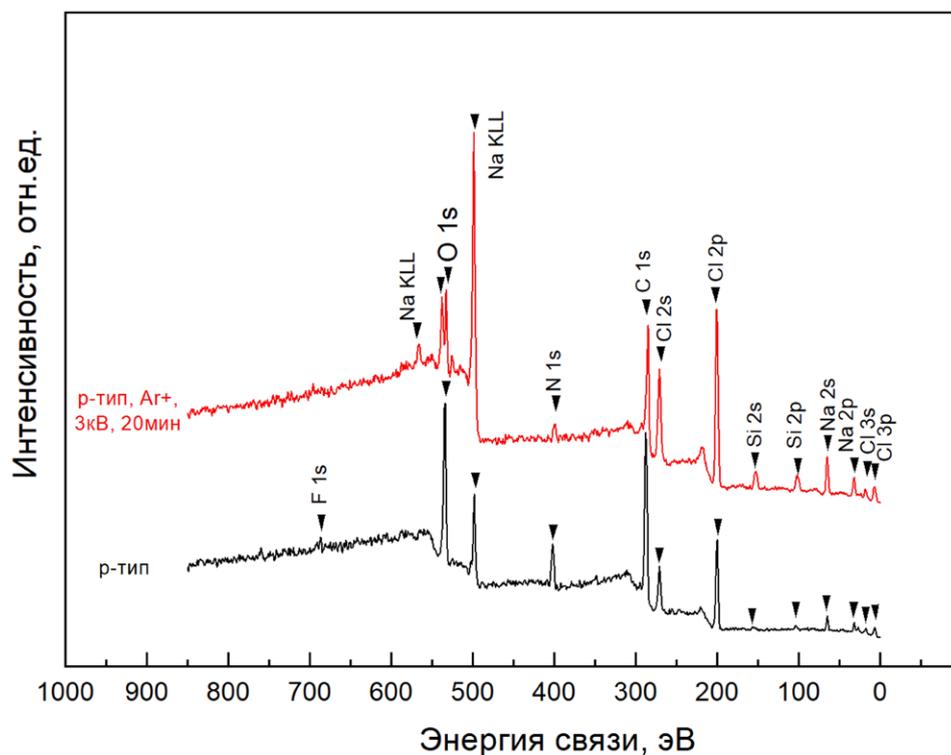


Рис. 2. Обзорные РФЭС спектры образца нитевидного кремния, сформированного на подложке p -типа до (черным) и после (красным) травления ионным пучком (Ar^+ 3 кВ 20 мин). Отмечены характерные элементы, составляющие изученную поверхность пробы

ния пустот молекулярной культурой. Появление второй компоненты пика кислорода может быть связано с вкладом естественного оксида кремния от нитевидного массива, «вскрытого» после ионного травления. Сохранение положения и относительной интенсивности линии углерода, очевидно основной для молекулярной культуры, подтверждает проникновение и наполнение пустот белком Dps при выбранных способе и режимах формирования.

Обзорные РФЭС спектры для нитевидного кремния подложки *n*-типа после наслаивания молекулярной культуры приведены на рис. 3. Отметим, что линии кремния являются здесь одними из основных, подтверждая наблюдения РЭМ, где отмечалось не столь выраженное, в отличие от случая подложек *p*-типа, наполнение пустот. Основной по интенсивности здесь является двухкомпонентная линия кислорода. Этот результат является, безусловно, совокупным вкладом атомов кислорода естественно-окисленных нитей кремния и белка в пустотах нитевидной матрицы.

Интенсивная линия углерода также свидетельствует о нахождении значительного количества белка в пустотах нитевидной матрицы,

как и линия азота. Слабый вклад линий хлора в обзорный спектр совместно с отсутствием линий натрия может свидетельствовать о незначительных остаточных следах соли в самых поверхностных слоях (~ 3 нм). Интересным наблюдением является линия дублета Ag 3*d*. Ее присутствие объясняется в три раза большим временем осаждения серебра на поверхность кремния для пластин *n*-типа по сравнению с *p*-типом при идентичном времени промывки после формирования нитевидного массива.

Как и в предыдущем случае, ионное травление приводит к изменению в физико-химическом состоянии изучаемой структуры. Линия кремния после травления становится однокомпонентной. Совместно с существенным понижением интенсивности двухкомпонентной линии 1*s* кислорода это наблюдение подтверждает заметное удаление естественного оксида кремния с развитой, в том числе по данным РЭМ (рис. 1), поверхности нитевидного массива. Линия 1*s* кислорода остается двухкомпонентной, а значит в пустотах сохраняется и белок молекул Dps, а увеличение интенсивности 1*s* линии углерода подтверждает это. Появление всех характерных для соли NaCl линий, наблюдаемых для структур на подложках

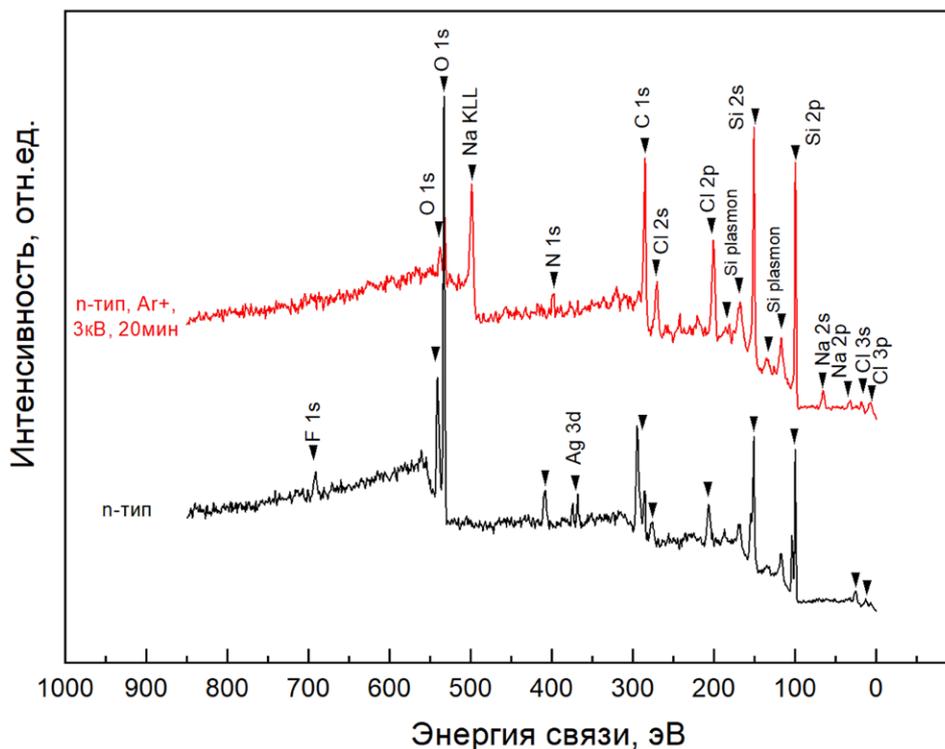


Рис. 3. Обзорные РФЭС спектры образца нитевидного кремния, сформированного на подложке *n*-типа до (черным) и после (красным) травления ионным пучком (Ag^+ 3 кВ 20 мин). Отмечены характерные элементы, составляющие изученную поверхность пробы

p-типа, подтверждает предположение, сделанное при анализе данных РЭМ, о нахождении остаточных после высыхания солей культуральной среды или буферных растворов в глубине пустот для нитевидных массивов подложек *n*-типа.

Наконец, присутствие атомов фтора на поверхности структур после наслаивания белка, уменьшение относительной интенсивности линии азота после ионного травления для структур, сформированных на основе подложек обоих типов, могут рассматриваться при необходимости, как предмет отдельных исследований. Помимо этого, отдельного рассмотрения заслуживает и вопрос удаления остаточных солей буферных растворов и культуральной среды клеток *E. coli* – продуцентов Dps.

4. Выводы

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и растровой электронной микроскопии впервые продемонстрирована возможность эффективного наполнения пустот массивов нитевидного кремния молекулами бактериального ферритина Dps клеток *E. coli*.

Показано, что морфология исходного массива нитевидного кремния оказывает существенное влияние на характеристики наполнения пустот молекулярной культурой белка Dps. Установлена возможность управляемого наполнения массивов нитевидного кремния путем вариации морфологии пор и иных режимов формирования структур: удельное сопротивление исходных пластин кристаллического кремния, времени травления, характеристики наслаивания, концентрации солей рабочих растворов.

Полученные взаимодополняющие данные методов РЭМ и РФЭС могут быть использованы при проработке возможностей функционализации развитой поверхности кремниевых нитей путем управляемого покрытия при контролируемой доставке биогибридного материала.

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. 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>
2. Harrison P. M., Arosio P. The ferritins, molecular properties, iron storage and cellular regulation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*. 1996;1275(3): 161–203. [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(96\)00022-9](https://doi.org/10.1016/0005-2728(96)00022-9)
3. Sivakov V. A., Brönstrup G., Pecz B., Berger A., Radnoczi G. Z., Krause M., Christiansen S. H. Realization of vertical and zigzag single crystalline silicon nanowire architectures. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114: 3798–3803. <https://doi.org/10.1021/jp909946x>
4. Lo Faro M. J., Leonardi A. Al., D’Andrea C., ... Irrera A. Low cost synthesis of silicon nanowires for photonic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020;31: 34–40. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00672-y>
5. Ming T., Turishchev S., Schleusener A., ... Sivakov V. Silicon suboxides as driving force for efficient light-enhanced hydrogen generation on silicon nanowires. *Small*. 2021;17(8): 2007650. <https://doi.org/10.1002/sml.202007650>
6. Парина Е. В., Антипов С. С., Sivakov V., ... Турищев С. Ю. Исследования локализации белка Dps в матрице нитевидного кремния методом растровой электронной микроскопии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 644–648. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3741>
7. Парина 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.2022.24/9267>
8. Parinova E. V., Antipov S. S., Belikov E. A., Kukulii I. S., Trebunskikh S. Y., Turishchev S. Y., Sivakov V. Localization of DPS protein in porous silicon nanowires matrix. *Results in Physics*. 2022;35: 105348. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105348>
9. Antipov S., Turishchev S., Purtov Yu., ... Ozoline O. The oligomeric form of the Escherichia coli Dps 3 protein depends on the availability of iron ions. *Molecules*. 2017;22(11): 1904. <https://doi.org/10.3390/molecules22111904>
10. Zhang Y., Fu J., Chee S. Y., Ang E. X., Orner B. P. Rational disruption of the oligomerization of the mini-ferritin *E. coli* DPS through protein–protein interface mutation. *Protein Science*. 2011;20(11): 1907–1917. <https://doi.org/10.1002/pro.731>

11. Turishchev S. Yu., Antipov S. S., Novolokina N. V., ... Domashevskaya E. P. A soft X-ray synchrotron study of the charge state of iron ions in the ferrihydrite core of the ferritin Dps protein in *Escherichia coli*. *Biophysics*. 2016;61(5): 705–710. <https://doi.org/10.1134/s0006350916050286>

12. Lebedev A. M., Menshikov K. A., Nazin V. G., Stankevich V. G., Tsetlin M. B., Chumakov R. G.. NanoPES photoelectron beamline of the Kurchatov Synchrotron Radiation Source. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2021;15(5): 1039–1044. <https://doi.org/10.1134/s1027451021050335>

13. John F. Moulder *handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Published by Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division 6509 Flying Cloud Drive Eden Prairie, Minnesota 55344 United States of America; 1992.

14. *Handbook of the elements and native oxide*. XPS International, Inc.; 1999.

15. srdata.nist.gov/xps

16. Turishchev S. Yu., Chuvenkova O. A., Parinova E. V., ... Sivakov V. XPS investigations of MOCVD tin oxide thin layers on Si nanowires array. *Results in Physics*. 2018;11: 507–509. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.09.046>

17. Hüfner S. Very high resolution photoelectron spectroscopy. In: *Lecture Notes in Physics*. Berlin Heidelberg: Springer; 2007. <https://doi.org/10.1007/3-540-68133-7>

Информация об авторах

Парина Елена Владимировна, к. ф.-м. н., доцент кафедры общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2817-3547>
parinova@phys.vsu.ru

Антипов Сергей Сергеевич, д. б. н., доцент кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3244-1428>
ss.antipov@gmail.com

Сиваков Владимир, PhD, руководитель группы, Leibniz Institute of Photonic Technology (Jena, Germany).

<https://orcid.org/0000-0002-3272-501X>
vladimir.sivakov@leibniz-ipht.de

Беликов Евгений Александрович, инженер совместной лаборатории «Атомное и электронное строение функциональных материалов», Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8336-2231>
belikov@phys.vsu.ru

Чуvenkova Ольга Александровна, к. ф.-м. н., с. н. с. совместной лаборатории «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5701-6909>
chuvenkova@phys.vsu.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

Требунских Сергей Юрьевич, к. ф.-м. н., н. с. совместной лаборатории «Атомное и электронное строение функциональных материалов» Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2481-2797>
trebunskikh@phys.vsu.ru

Скоробозатов Матвей Сергеевич, студент кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9051-8174>
mataska7111@gmail.com

Чумаков Ратибор Григорьевич, к. ф.-м. н., с. н. с. НИЦ «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3737-5012>
ratibor.chumakov@gmail.com

Лебедев Алексей Михайлович, к. ф.-м. н., с. н. с. НИЦ «Курчатовский институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9998-8941>
lebedev.alex.m@gmail.com

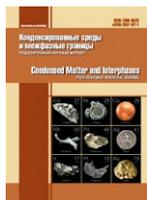
Артюхов Валерий Григорьевич, д. б. н., профессор, заведующий кафедрой биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5872-8382>
artyukhov@bio.vsu.ru

Турицев 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 23.11.2022; одобрена после рецензирования 05.12.2022; принята к публикации 08.12.2022; опубликована онлайн 25.06.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 535.8, 535.34, 53.043

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11103>

Фотосенсибилизация активных форм кислорода наночастицами диоксида титана, декорированными квантовыми точками PbS

А. С. Перепелица, С. В. Асланов, О. В. Овчинников[✉], М. С. Смирнов, И. Г. Гревцева, А. Н. Латышев, Т. С. Кондратенко

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

Аннотация

Разработка новых эффективных фотокатализаторов на основе наноструктурированных материалов, обладающих широким спектром фоточувствительности в видимой и ближней ИК области и высокой эффективностью генерации активных форм кислорода, является актуальной научной задачей. Целью данной работы являлось установление возможности фотосенсибилизации наночастицами (НЧ) TiO_2 , декорированными коллоидными квантовыми точками (КТ) PbS, пассивированными 3-меркаптопропионовой кислотой (ЗМПА), процесса генерации активных форм кислорода (АФК) и увеличения спектральной чувствительности синтезированных наногетеросистем в красную область.

В работе проведен анализ фотокаталитических свойств НЧ TiO_2 со структурой анатаза средним размером 12 нм, декорированных коллоидными КТ PbS средним размером 2.7 нм, пассивированных ЗМПА. Выполнено структурное и спектральное обоснование формирования наногетероструктур НЧ TiO_2 – КТ PbS/ЗМПА. При помощи абсорбционных и люминесцентных методик произведена оценка эффективности генерации различных АФК наногетероструктурами НЧ TiO_2 – PbS/ЗМПА и их отдельными компонентами в условиях возбуждения УФ и видимым излучением.

Показано, что декорирование НЧ TiO_2 КТ PbS приводит к увеличению спектральной области чувствительности к генерации активных форм кислорода от УФ до 1100 нм. Обнаружено увеличение эффективности генерации перекиси водорода наногетероструктурами по сравнению с отдельными КТ PbS и наночастицами TiO_2 .

Ключевые слова: наночастицы, диоксид титана, квантовые точки, сульфид свинца, фотосенсибилизация, активные формы кислорода, фотокатализ

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2021-1351).

Благодарности: Структурные исследования выполнены методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ВГУ».

Для цитирования: Перепелица А. С., Асланов С. В., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Гревцева И. Г., Латышев А. Н., Кондратенко Т. С. Фотосенсибилизация активных форм кислорода наночастицами диоксида титана, декорированными квантовыми точками PbS. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(0): 215–224. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11103>

For citation: Perepelitsa A. S., Aslanov S. V., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Latyshev A. N., Kondratenko T. S. Photosensitising reactive oxygen species with titanium dioxide nanoparticles decorated with PbS quantum dots. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(0): 215–224. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11103>

✉ Овчинников Олег Владимирович, e-mail: Ovchinnikov_O_V@rambler.ru

© Перепелица А. С., Асланов С. В., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Гревцева И. Г., Латышев А. Н., Кондратенко Т. С., 2023



1. Введение

Разработка эффективных фотокатализаторов различных составов, обладающих протяженным спектром fotocувствительности и высокой эффективностью продуцирования активных форм кислорода (АФК), является, является актуальной научной и технологической задачей [1]. Традиционно для фотокатализа интерес представляют наночастицы (НЧ) широкозонных полупроводников, таких как TiO_2 , ZnO , ZnS и др. [1]. Они обладают высокой фотокаталитической активностью и стабильностью, но не лишены недостатков. Ключевой проблемой традиционных фотокатализаторов является отсутствие их fotocувствительности к видимой и ближней ИК области спектра [1]. Этого достигают в случае наночастиц широкозонных полупроводников путем легирования атомами неметаллов (S, N, C и др.) и ионами металлов (Fe^{3+} , Mo^{5+} , Os^{3+} , Rh^{3+} и др.), гибридной ассоциации с молекулами органических красителей, декорирования поверхности НЧ плазмонными наночастицами (Cu, Au, Ag, Pt) или полупроводниковыми коллоидными квантовыми точками (КТ) (Ag_2S , CdSe и др.) [1–4]. Особый интерес представляет декорирование поверхности НЧ TiO_2 коллоидными КТ узкозонных полупроводников (Ag_2S , PbS и др.). Для PbS характерна малая ширина запрещенной зоны и большой боровский радиус экситона Ванье-Мотта (~ 18 нм) [5]. Эти свойства позволяют управлять положением пика экситонного поглощения в области 800–2400 нм [6], и, соответственно, областью спектральной сенсбилизации НЧ TiO_2 .

В работах [7, 8] продемонстрирована возможность увеличения фотокаталитической активности нанотрубок TiO_2 размером 90–100 нм при декорировании их поверхности КТ PbS размером 4–5 нм. В этом случае нанокристаллы PbS выращивали непосредственно на поверхности нанотрубок TiO_2 . Показано, что декорирование нанотрубок TiO_2 приводит к увеличению фотокаталитической активности. Также имеются отдельные работы [9], предлагающие способ увеличения спектральной чувствительности гетеросистемы TiO_2/Cu размером ~20 нм за счет осаждения на их поверхность КТ PbS средним размером 3–5 нм, диспергированных в толуоле. Указанный подход обеспечивает увеличение области спектральной чувствительности фотокатализатора до 610 нм в зависимости от размера КТ. Однако систематическое рассмотрение оптических и фотокаталитических свойств гетеросистем на основе НЧ TiO_2 и КТ PbS в литературе пока не выполнено.

Целью данной работы являлось установление возможности фотосенсибилизации АФК в присутствии наногетероструктур НЧ TiO_2 – КТ $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ в видимой и ближней ИК области.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методики синтеза образцов

Использованные реактивы: нитрат свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), 3-меркаптопропионовая кислота (ЗМРА), сульфид натрия (Na_2S), гидроксид натрия (NaOH), 2Н-1-бензопиранон-2 (кумарин), имидазол, 4-нитрозо-N,N-диметиланилин (RNO) приобретены у Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной очистки. Amplex UltraRed и пероксидаза хрена были приобретены у Thermofisher Scientific.

Коллоидные КТ PbS были синтезированы в воде. В качестве пассиватора использовали ЗМРА. В водный раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1.5 ммоль и 200 мл воды) добавляли ЗМРА (1.5 ммоль) при температуре 30 °С с последующим доведением уровня pH до 10 раствором NaOH . Затем при постоянном перемешивании с помощью перистальтического насоса добавляли 50 мл раствора Na_2S (0.8 ммоль), служащего источником серы. Данное соотношение реагентов обеспечивало формирование КТ PbS с концентрацией $6 \cdot 10^{-3}$ моль КТ/л в воде. Для удаления побочных продуктов реакции КТ PbS осаживали ацетоном и центрифугировали с последующим редиспергированием в воде.

Полученные КТ PbS использовали для формирования наногетероструктур с НЧ TiO_2 . Методика аналогична описанной в работах [10, 11]. Для сборки наногетероструктур НЧ TiO_2 диспергировали в воде и обрабатывали ультразвуком с частотой 60 kHz до образования равномерной суспензии. Далее суспензию смешивали с раствором КТ и высушивали при комнатной температуре. Из полученного порошка серого цвета удаляли свободные КТ.

2.2. Оборудование и методики экспериментов

Структурные исследования полученных образцов были выполнены методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью просвечивающего электронного микроскопа Libra 120 PLUS (Carl Zeiss, Germany) с ускоряющим напряжением 120 кВ и рентгеновского дифрактометра THERMO ARL X'TRA (ThermoFisher, Швейцария).

Спектры оптического поглощения коллоидного раствора КТ $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ и спектры диффуз-

ного отражения порошков наногетероструктур TiO_2 – PbS/3МРА регистрировали спектрометром USB2000+ с комбинированным источником излучения USB-DT и интегрирующей сферой IS80 (Ocean Optics, USA). В качестве белого стандарта при измерении спектров диффузного отражения использовали порошок сульфата бария марки («ч.д.а.»). Коэффициент поглощения вычисляли из экспериментальных спектров диффузного отражения, используя функцию Кубелки–Мунка $F(R)$ [12]:

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{1 - R^2}{2R},$$

где R – диффузное отражение, k – коэффициент поглощения, s – коэффициент рассеяния.

Спектры люминесценции КТ в области 800–1400 нм записывали с помощью автоматического спектрометрического комплекса на основе дифракционного монохроматора МДР-4 (ЛОМО, Россия) и фотодиода PDF-10С/М (ThorLabs, USA) в качестве приемника излучения. Источником возбуждения служил полупроводниковый лазерный диод LD PLTB450 (Osram, Germany) с длиной волны 445 нм и оптической мощностью 400 мВт.

Детектирование активных форм кислорода проводили с помощью стандартных абсорбционных и фотOLUMИнесцентных методик [13]. Контроль продуцирования перекиси водорода (H_2O_2) производили с помощью селективного сенсора Amplex UltraRed [14] в присутствии пероксидазы путем измерения скорости разгорания люминесценции сенсора на длине волны 596 нм. Концентрацию гидроксильного радикала ($\cdot\text{OH}$) определяли по люминесценции 7-гидроксикумарина (7НС) в области 470 нм, продуцируемого в растворе кумарина в присутствии $\cdot\text{OH}$ -радикалов [15]. Наличие синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) контролировали абсорбционным способом с применением раствора имидазола с добавлением красителя 4-нитрозо-N,N-диметиланилина (RNO) в соотношении 160:1 по уменьшению оптической плотности полосы поглощения RNO в области 445 нм [16].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные свойства исследованных образцов

ПЭМ изображения продемонстрировали формирование ансамблей коллоидных КТ PbS со средним размером нанокристаллов ~ 2.7 нм и дисперсией по размеру ~25 % (рис. 1).

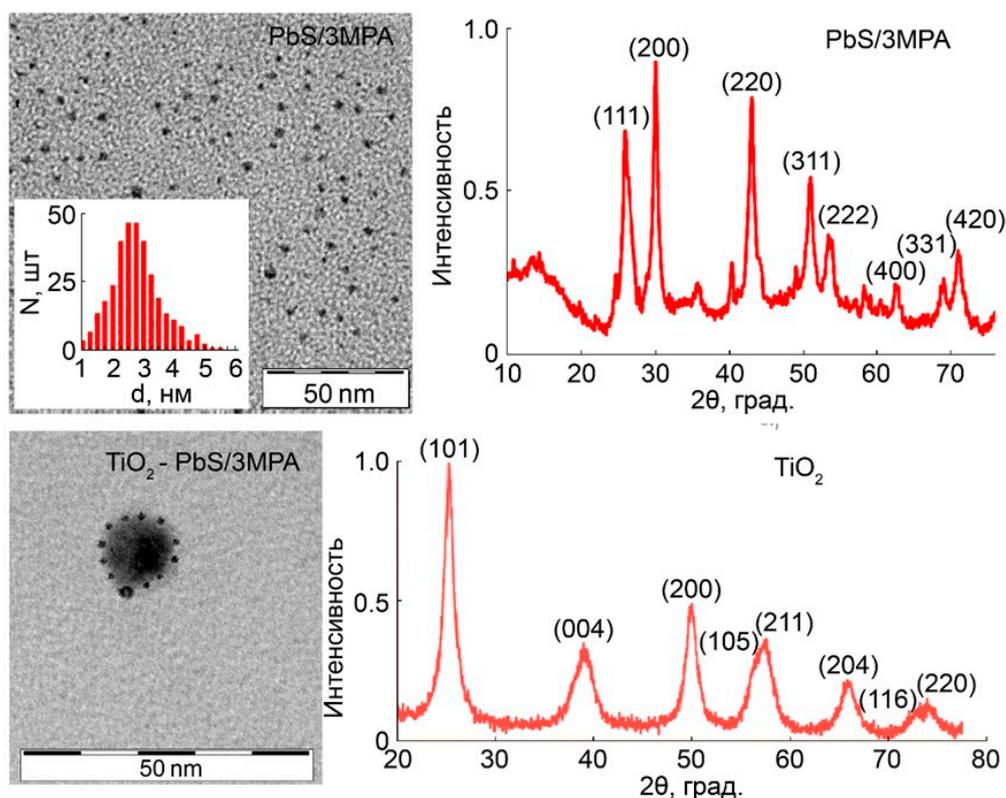


Рис. 1. ПЭМ изображения и рентгеновские дифрактограммы: КТ PbS/3МРА, НЧ TiO_2 и наногетеросистем НЧ TiO_2 – PbS/3МРА

Рентгеноструктурный анализ, выполненный для излучения линии $K_{\alpha 1}$ меди (1.54 Å), показал формирование кристаллитов, положение рефлексов от которых соответствует кубической ГЦК решетке PbS ($Fm\bar{3}m$) [17] (рис. 1). Оценки среднего размера кристаллитов, выполненные по формуле Дебая–Шеррера [18], показали значенные размеры кристаллитов ~ 3 нм, что коррелирует с данными ПЭМ.

По данным рентгеноструктурного анализа установлено, что НЧ TiO_2 обладали средним размером 12 нм и кристаллической структурой анатаза (рис. 1). На изображениях ПЭМ смесей КТ PbS и НЧ TiO_2 хорошо видны наночастицы средним размером 12 нм, на поверхности которых присутствуют значительно более мелкие НЧ с размером порядка 2–3 нм (рис. 1). Сопоставление размеров обнаруженных наночастиц для смесей и аналогичных размеров для исходных компонентов позволяют предположить, что на микрофотографиях ПЭМ смесей присутствуют НЧ TiO_2 на поверхности которых адсорбированы КТ PbS.

3.2. Абсорбционные и люминесцентные свойства исследованных образцов

Спектр оптического поглощения КТ PbS/ЗМРА представляет собой широкую бесструктурную полосу с краем вблизи 1300 нм (рис. 2а) и слабыми особенностями в области 500 и 1000 нм. Причиной отсутствия экситонной структуры в спектре оптического поглощения КТ PbS являются несколько факторов: 1) дисперсия КТ по размеру, обнаруженная при анализе микрофотографий ПЭМ; 2) нестехиометрия нанокристаллов PbS, на возникновение которой в наноразмерных кристал-

лах PbS указывалось в работе [19]. В таком случае для КТ PbS спектр оптического поглощения будет определяться не только переходами между уровнями размерного квантования в КТ, но и переходами с участием локализованных состояний.

Край собственного поглощения НЧ TiO_2 , полученный из спектров диффузного отражения (рис. 2а), расположен вблизи 3.21 эВ и соответствует ширине запрещенной зоны TiO_2 с кристаллической структурой анатаза (3.2 эВ) [20, 21]. С длинноволновой стороны от края собственного поглощения в области 3.0–3.2 эВ присутствует некоторая оптическая плотность, обусловленная переходами типа разрешенная зона-локализованное состояние. На поглощение локализованными состояниями в кристаллах TiO_2 указывалось в работе [13].

Для смесей НЧ TiO_2 и КТ PbS/ЗМРА наблюдается трансформация спектров оптического поглощения. Спектр поглощения смесей (рис. 2а) имеет сложную структуру и не является простой суммой спектров компонентов. В частности, на фоне сильного поглощения НЧ TiO_2 (в области энергий квантов больше 3.2 эВ), наблюдается широкая полоса поглощения в диапазоне 400–1100 нм (1–3.1 эВ). Область поглощения НЧ TiO_2 изменений не претерпевает. Таким образом, трансформация структуры полосы поглощения длинноволновой области, за которую ответственны КТ PbS в смесях, и наличие полосы поглощения в области 200–400 нм, за которую ответственны НЧ TiO_2 , также как и структурные данные указывают на формирование наногетероструктур НЧ TiO_2 – PbS/ЗМРА.

В люминесценции также наблюдаются значительные изменения при формировании нано-

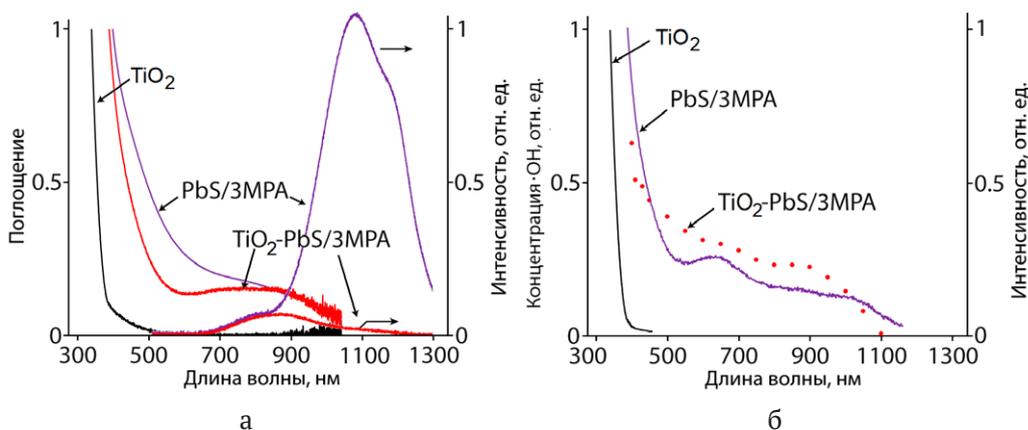


Рис. 2. (а) спектры оптического поглощения и фотолюминесценции TiO_2 , КТ PbS/ЗМРА и наногетеросистем НЧ TiO_2 – PbS/ЗМРА; (б) спектр возбуждения фотолюминесценции КТ PbS/ЗМРА и спектральные зависимости чувствительности продуцирования ·ОН радикала в присутствии суспензий НЧ TiO_2 и наногетеросистем НЧ TiO_2 – PbS/ЗМРА

гетероструктур НЧ TiO_2 – $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$. Оно сопровождается тушением полосы люминесценции КТ PbS в области 1100–1200 нм. Схожую картину наблюдали в работах [10, 11] для НЧ TiO_2 , декорированных КТ Ag_2S . Тушение люминесценции КТ PbS при их адсорбции на интерфейсах НЧ TiO_2 также указывает на формирование наногетероструктур и свидетельствует в пользу переноса фотовозбуждённых носителей заряда между компонентами наноструктуры. В тоже время частичное сохранение люминесценции в полосе с максимумом 890 нм указывает на отсутствие взаимодействия между КТ PbS размером менее 2.5 нм (самых маленьких), содержащихся в ансамблях, и поверхностью НЧ TiO_2 , что определяется смещением уровней размерного квантования КТ PbS и состояний НЧ TiO_2 .

3.3. Сенсибилизация АФК полученными образцами

На рис. 3 приведены результаты измерений генерации АФК наногетероструктурами НЧ TiO_2 – $\text{КТ PbS}/\text{ЗМРА}$ при возбуждении излучением из УФ и видимой областей спектра. Здесь необходимо отметить, что при УФ возбуждении электроны и дырки генерируются как в TiO_2 , так и в КТ PbS , а при возбуждении из видимого диапазона – преимущественно в КТ PbS . Применение

видимого излучения позволит установить факт фотосенсибилизации TiO_2 с помощью КТ PbS к данному диапазону. С другой стороны, селективное возбуждение компонентов поможет детализировать механизмы фотокаталитических реакций в гетеросистемах НЧ TiO_2 – КТ $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$. Используемые методики детектирования АФК показали генерацию синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$), гидроксильного радикала ($\cdot\text{OH}$) и перекиси водорода (H_2O_2) в суспензиях НЧ TiO_2 под действием излучения с длиной волны 365 нм, что согласуется с данными работы [22]. В коллоидных растворах КТ $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ зарегистрирована генерация перекиси водорода и синглетного кислорода (рис. 4), что ранее для КТ PbS в литературе не отмечалось.

Формирование наногетероструктур приводит к изменению эффективности генерации всех типов АФК. При УФ возбуждении НЧ TiO_2 , декорированных КТ $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$, в области поглощения диоксида титана наблюдали снижение эффективности генерации гидроксильного $\cdot\text{OH}$ радикала на 10 %, синглетного кислорода на 40 % и увеличение генерации H_2O_2 в 3.5 раза относительно чистых НЧ TiO_2 . Эффективность генерации синглетного кислорода и перекиси водорода созданными наногетеросистемами при возбуждении в УФ области спектра относительно

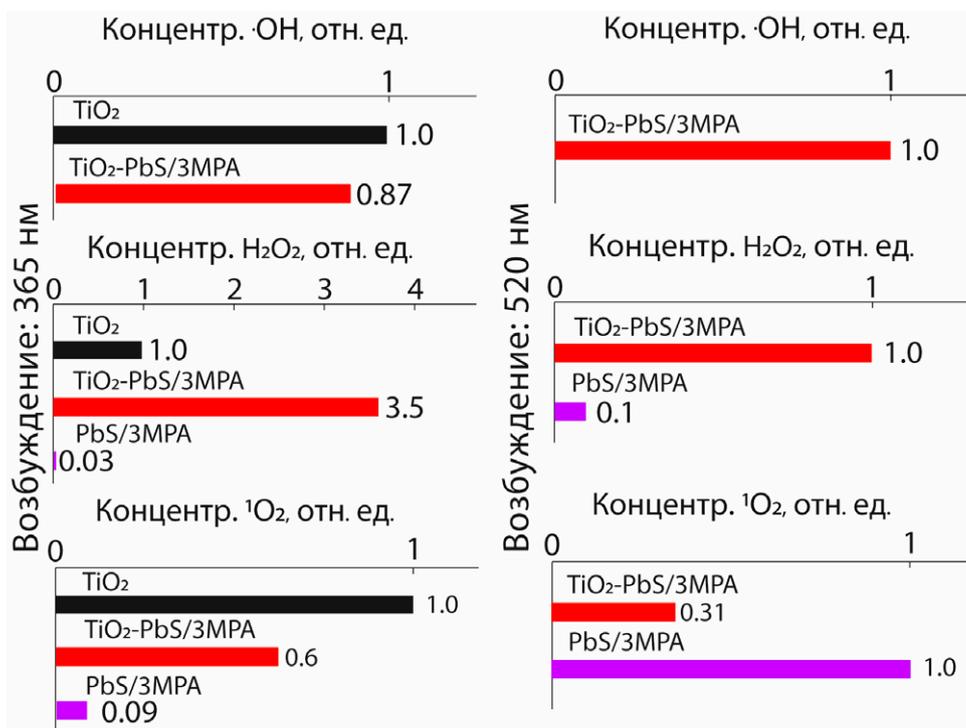


Рис. 3. Гистограммы относительных скоростей продуцирования гидроксильного радикала ($\cdot\text{OH}$), перекиси водорода (H_2O_2) и синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) в присутствии суспензий НЧ TiO_2 , КТ $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ и наногетеросистем НЧ TiO_2 – $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ при возбуждении излучением из УФ и видимой области спектра

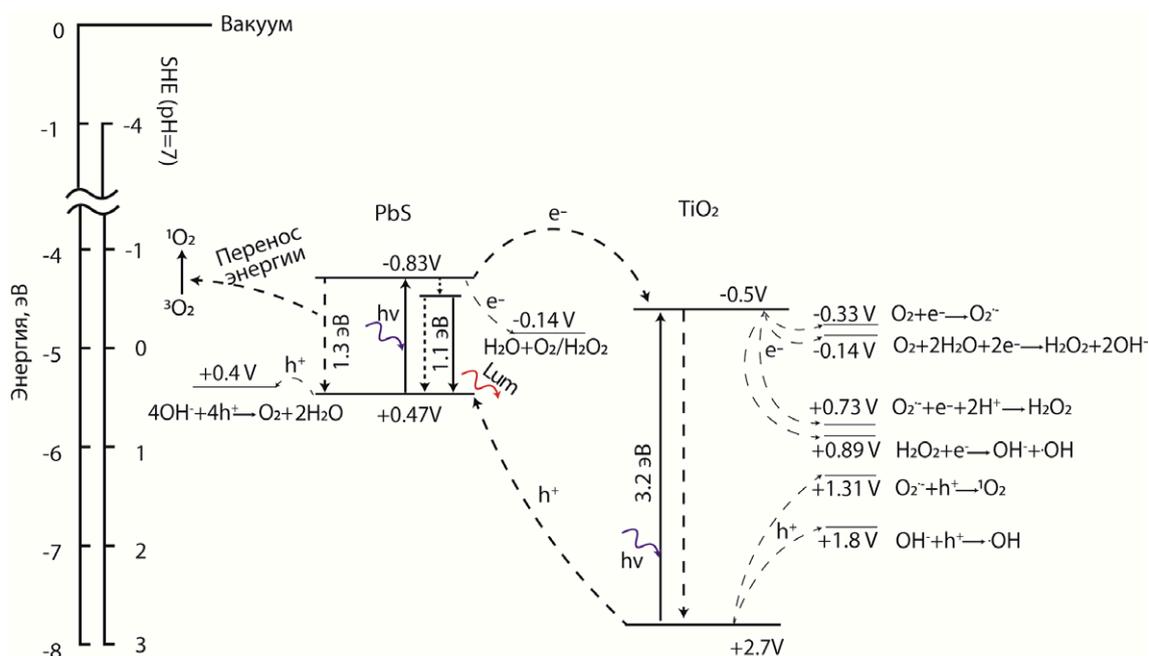


Рис. 4. Схема фотопроцессов и фотокаталитических реакций в наногетеросистеме НЧ TiO_2 – $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$. Данные об окислительно-восстановительных потенциалах и расположениях зон взяты из [13, 23–28]

чистых КТ PbS увеличивалась в 6.6 и 120 раз соответственно.

При освещении КТ $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ излучением с длиной волны 520 нм, наблюдали генерацию перекиси водорода и синглетного кислорода. Наночастицы TiO_2 при возбуждении излучением 520 нм не проявляли признаков генерации АФК. Формирование наногетероструктур НЧ TiO_2 – КТ $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ приводит к фотосенсибилизации $\cdot\text{OH}$ радикала, не наблюдаемого в чистых КТ PbS , увеличению генерации перекиси водорода в 10 раз по сравнению с исходными КТ $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$, и снижению эффективности генерации синглетного кислорода в три раза. При этом для наногетеросистем НЧ TiO_2 – КТ $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ обнаружена широкая полоса фоточувствительности к генерации $\cdot\text{OH}$ радикала в диапазоне от 300 до 1100 нм, отсутствующая для исходных компонентов (НЧ TiO_2 и КТ $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$) (рис. 2б). Форма полосы фотосенсибилизации $\cdot\text{OH}$ радикала качественно совпадает со спектром возбуждения фотолюминесценции КТ $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$, что в совокупности с обнаруженным тушением фотолюминесценции при формировании наногетероструктур указывает на участие экситонов, возбуждаемых в КТ в процессе генерации АФК.

3.4. Эмпирическая модель генерации АФК в исследуемых образцах

На основании полученных результатов появляется возможность обоснования в общем виде

схемы взаимного расположения энергетических уровней КТ $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ и НЧ TiO_2 (рис. 4). Здесь необходимо отметить, что генерация $\cdot\text{OH}$ радикала и перекиси водорода происходит в результате реакции с переносом носителей заряда [13, 23–28], напротив, продуцирование синглетного кислорода возможно как в результате переноса носителей заряда, так и безызлучательного переноса энергии от наногетеросистемы (или одного из компонентов) к молекуле невозбуждённого триплетного кислорода [31]. Сборка наногетероструктур НЧ TiO_2 – КТ $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ сопровождается сильным тушением люминесценции КТ PbS , что интерпретировано как разделение фотовозбуждённых носителей заряда между компонентами. Причём эффективное разделение носителей заряда наблюдается как при фотовозбуждении в области сильного поглощения TiO_2 (УФ область), так и заметного поглощения КТ PbS (520 нм). Одновременно наблюдается перераспределение эффективности продуцирования АФК наногетероструктурами НЧ TiO_2 – $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$. Примечателен факт, что при фотовозбуждении наногетеросистемы в области поглощения КТ PbS (520 нм) эффективно продуцируется $\cdot\text{OH}$ радикал, что указывает на формирование каналов фотопереноса заряда между компонентами системы. Действительно, сопоставление энергии сродства к электрону для НЧ TiO_2 и КТ PbS (с учётом размерного эф-

фекта для уровней электрона и дырки) позволяет предположить формирование гетеросистемы второго типа, т. е. квантово-размерные состояния проводимости для КТ PbS оказываются выше дна зоны проводимости НЧ TiO₂. В таком случае наиболее вероятен фотоперенос электронов от КТ PbS к НЧ TiO₂ в зону проводимости. При этом дырки остаются локализованными в КТ PbS, что блокирует рекомбинацию носителей заряда и способствует их участию в каталитических реакциях генерации АФК.

В таком случае электроны в НЧ TiO₂ могут взаимодействовать с адсорбированными молекулами H₂O и O₂, продуцировать гидроксильный радикал ·ОН и перекись водорода H₂O₂. Для продуцирования перекиси водорода известна реакция: O₂ + 2e⁻ + 2H⁺ → H₂O₂ для которой необходим фотоэлектрон из зоны проводимости TiO₂ [13, 23–28]. Формирование гетеросистемы в таком случае должно способствовать увеличению эффективности генерации H₂O₂, как при возбуждении в УФ области, так и в видимой, что и наблюдается в эксперименте. Генерация ·ОН радикала в присутствии TiO₂ может обеспечиваться двумя реакциями, как с участием электронов из зоны проводимости (1) TiO₂ – H₂O₂ + e⁻ → ·ОН + OH⁻ [13, 23–28], так и дырок из валентной зоны (2) TiO₂ (2) OH⁻ + h⁺ → ·ОН. Разделение носителей заряда в гетеросистеме способствует локализации дырки в PbS, что блокирует реакцию (2). В таком случае эффективность генерации ·ОН радикала при сборке гетеросистемы может уменьшаться, что и наблюдается в эксперименте при возбуждении в УФ области. Под действием видимого излучения электрон и дырка генерируются в КТ PbS. Взаимное расположение уровней КТ PbS и НЧ TiO₂ способствует переходу электрона в зону проводимости TiO₂. Этот фотовозбуждённый электрон из зоны проводимости TiO₂ может участвовать в генерации ·ОН радикала по реакции (1). Действительно, для гетеросистем обнаружена генерация ·ОН радикала под действием видимого излучения, что не свойственно отдельным компонентам. Для того, чтобы предложенная схема генерации ·ОН радикала под действием видимого излучения была замкнута, и фотокатализатор мог действовать неограниченное время, необходимо восстановление КТ PbS. В работе показано, что генерация ·ОН радикала под действием видимого излучения не насыщается. Однако к настоящему моменту времени механизм восстановления КТ PbS не установлен, что будет предметом отдельного исследования.

Как уже отмечалось, генерация синглетного кислорода возможна как в результате переноса носителей заряда (электрона и дырки), так и безызлучательного переноса энергии от наногетеросистемы (или одного из компонентов) к молекуле невозбуждённого триплетного кислорода [23–28,30,31]. В случае УФ возбуждения TiO₂ основным механизмом признаётся двухступенчатый процесс: (3) O₂ + e → O₂^{·-} и (4) O₂^{·-} + h⁺ → ¹O₂ [13, 27]. Процесс генерации синглетного кислорода КТ PbS, обнаруженный нами, энергетически невозможен по реакции (4), поскольку уровень размерного квантования для дырок в КТ PbS расположен выше окислительного потенциала O₂^{·-}/¹O₂. В таком случае возможен только обменно-резонансный механизм безызлучательного переноса энергии возбуждения от КТ PbS к ³O₂ и возбуждение последнего в синглетное состояние ¹O₂. Косвенно подтверждает эту схему резкое снижение эффективности генерации ¹O₂ НЧ TiO₂ (УФ возбуждение) при внесении акцептора дырок в раствор, что блокирует реакцию (4). Добавление акцептора дырок к КТ PbS не изменяет скорости генерации ¹O₂. В гетеросистемах снижение скорости генерации ¹O₂ при возбуждении видимым излучением по сравнению с чистыми КТ PbS определяется эффективным разделением носителей заряда между компонентами. Отметим, что нами не обнаружено сообщений о фотогенерации ¹O₂ КТ PbS. Это наблюдалось для КТ углерода, CdS и ZnS [30, 31].

4. Заключение

Разработана методика декорирования поверхности НЧ TiO₂ коллоидными КТ PbS средним размером 2.7 нм, полученными в водном растворе 3-меркаптопропионовой кислоты. Обнаружены спектральные проявления формирования наногетеросистемы НЧ TiO₂ – PbS/ЗМРА: i) в абсорбционных свойствах наблюдается трансформация полос поглощения КТ PbS при адсорбции на поверхность НЧ TiO₂; ii) обнаружено тушение люминесценции КТ PbS в области 1000–1400 нм при формировании наногетеросистем НЧ TiO₂ – КТ PbS/ЗМРА. Проведены исследования возможности генерации АФК полученными наногетеросистемами. Обнаружена генерация синглетного кислорода и перекиси водорода в присутствии КТ PbS. Показано, что при декорировании поверхности НЧ TiO₂ наблюдается снижение эффективности генерации гидроксильного радикала на 10 %, синглетного кислорода на 40 % от

носителем чистых НЧ TiO_2 . Отмечено увеличение скорости генерации перекиси водорода до 3.5 раз относительно НЧ TiO_2 и до 150 раз относительно КТ PbS/ЗМРА при возбуждении УФ излучением. Обнаружена генерация АФК при возбуждении излучением из видимой области спектра, отсутствующая для чистых НЧ TiO_2 . Продемонстрировано усиление генерации перекиси водорода в 10 раз и ослабление продуцирования синглетного кислорода в 3 раза относительно чистых КТ PbS. Установлена сенсбилизация гидроксильного радикала, отсутствующая для чистых КТ PbS. Установлено увеличение области возбуждения продуцирования АФК до 1100 нм. Составлена эмпирическая модель фотопроцессов в исследованных наногетеросистемах.

Заявленный вклад авторов

Перепелица А. С. – исполнение научного исследования, написание статьи, научное редактирование текста; Асланов С. В. – исполнение научного исследования, научное редактирование текста; Овчинников О. В. – руководитель научного исследования, научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования; Смирнов М. С. – научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования; Гревцева И. Г. – научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования; Латышев А. Н. – научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования; Кондратенко Т. С. – научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. *Micro and nano technologies, nanotechnology and photocatalysis for environmental applications*. М. Tahir, М. Rafique, М. Rafique (eds.). Amsterdam: Elsevier Inc. 2020. 244 p.
2. Huang F., Yan A., Zhao H. Influences of doping on photocatalytic properties of TiO_2 photocatalyst. In: *Semiconductor photocatalysis – materials, mechanisms and applications*. <https://doi.org/10.5772/63234>
3. Li R., Li T., Zhou Q. Impact of titanium dioxide (TiO_2) modification on its application to pollution treatment – a review. *Catalysts*. 2020;10(7): 804. <https://doi.org/10.3390/catal10070804>

4. Janczarek M., Kowalska E. On the origin of enhanced photocatalytic activity of copper-modified titania in the oxidative reaction systems. *Catalysts*. 2017;7(11): 317. <https://doi.org/10.3390/catal7110317>
5. Kang I., Wise F. W. Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots. *Journal of the Optical Society of America B*. 1997;14, (7): 1632–1646. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.14.001632>
6. Su G., Liu C., Deng Z., Zhao X., Zhou X. Size-dependent photoluminescence of PbS QDs embedded in silicate glasses. *Optical Materials Express*. 2017;7(7): 2194–2207. <https://doi.org/10.1364/OME.7.002194>
7. Zhang H., Gao Y., Zhu G., Li B., Gou J., Cheng X. Synthesis of PbS/ TiO_2 nano-tubes photoelectrode and its enhanced visible light driven photocatalytic performance and mechanism for purification of 4-chlorobenzoic acid. *Separation and Purification Technology*. 2019;227: 115697. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115697>
8. Ratanatawanate C., Tao Y., Balkus K. J. Jr. Photocatalytic activity of PbS quantum dot/ TiO_2 nanotube composites. *Journal of Physical Chemistry*. C 2009;113(24): 10755–10760. <https://doi.org/10.1021/jp903050h>
9. Wang C., Thompson R. L., Ohodnicki P., Baltrus J., Matranga C. Size-dependent photocatalytic reduction of CO_2 with PbS quantum dot sensitized TiO_2 heterostructured photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21: 13452. <https://doi.org/10.1039/C1JM12367J>
10. Овчинников О. В., Смирнов М. С., Асланов С. В., Перепелица А. С. Люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек Ag_2S для фотокаталитических приложений. *Физика твердого тела*. 2021;63(11): 1766–1773. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.11.51574.19s>
11. Овчинников О. В., Смирнов М. С., Перепелица А. С., ... Хуссейн А. М. Х. Фотосенсибилизация активных форм кислорода наночастицами диоксида титана, декорированными квантовыми точками сульфида серебра *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 511–522. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10555>
12. Kubelka P., Munk F. An article on optics of paint layers. *Fuer Tekn. Physik*. 1931;12: 593–609.
13. Nosaka Y., Nosaka A. Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *Chemical Reviews*. 2017;117: 11302–11336. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>
14. Mohanty J. G., Jaffe J. S., Schulman E. S., Raible D. G. A highly sensitive fluorescent micro-assay of H_2O_2 release from activated human leukocytes using a dihydroxyphenoxazine derivative. *Journal of Immunological Methods*. 1997;202(2): 133–141. [https://doi.org/10.1016/S0022-1759\(96\)00244-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1759(96)00244-X)

15. Wafi A., Szabó-Bárdos E., Horváth O., Makó E., Jakab M., Zsirka B. Coumarin-based quantification of hydroxyl radicals and other reactive species generated on excited nitrogen-doped TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2021;404: 112913. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112913>
16. Herman J., Neal S. L. Efficiency comparison of the imidazole plus RNO method for singlet oxygen detection in biorelevant solvents. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2019;411(20): 5287–5296. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01910-2>
17. Садовников С. И., Кожевникова Н. С., Пущин В. Г., Ремпель А. А. Микроструктура нанокристаллических порошков и пленок PbS. *Неорганические материалы*. 2012;48(1): 26–33. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17312807>
18. Гусев А. И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. М.: Физматлит; 2005. 416 с.
19. Садовников С. И., Ремпель А. А. Нестехиометрическое распределение атомов серы в структуре сульфида свинца. *Доклады академии наук*. 2009;428(1): 48–52. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12901819>
20. Kapilashrami M., Zhang Y., Liu Y.-S., Hagfeldt A., Guo J. Probing the optical property and electronic structure of TiO₂ nanomaterials for renewable energy applications. *Chemical Review*. 2014;114: 9662–9707. <https://doi.org/10.1021/cr5000893>
21. Murphy A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2007;91: 1326–1337. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.005>
22. Nakata K., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012;13(3): 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
23. Athanasekou C. P., Likodimos V., Falaras P. Recent developments of TiO₂ photocatalysis involving advanced oxidation and reduction reactions in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018;6(6): 7386–7394. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.026>
24. Turrens J. F. Mitochondrial formation of reactive oxygen species. *The Journal of Physiology*. 2003;552(2): 335–44. <https://doi.org/10.1113/jphysiol.2003.049478>
25. Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008;63(12): 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
26. Kohtani S., Yoshioka E., Miyabe H. Photocatalytic hydrogenation on semiconductor particles. In: *Hydrogenation*. I. Karame (ed.). *IntechOpen*. 2012. 340 p. <https://doi.org/10.5772/45732>
27. Bard A. J., Parsons R., Jordan J. *Standart potentials in aqueous solutions*. Routledge, 1985. 848 p. <https://doi.org/10.1201/9780203738764>
28. Беловолова Л. В. Активные формы кислорода в водных средах (обзор). *Оптика и спектроскопия*. 2020;128(7): 923–942. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.07.49565.64-20>
29. Segets D., Lucas J. M., Klupp Taylor R. N., Scheele M., Zheng H., Alivisatos A. P., Peukert W. Determination of the quantum dot band gap dependence on particle size from optical absorbance and transmission electron microscopy measurements. *ACS Nano*. 2012;6(10): 9021–9032. <https://doi.org/10.1021/nn303130d>
30. Ge J., Jia Q., Liu W., ... Wang P. Carbon dots with intrinsic theranostic properties for bioimaging, red-light-triggered photodynamic/photothermal simultaneous therapy in vitro and in vivo. *Advanced Healthcare Materials*. 2016;5(6): 665–675. <https://doi.org/10.1002/adhm.201500720>
31. Bailón-Ruiz S., Perales-Pérez O. J. Generation of singlet oxygen by water-stable CdSe(S) and ZnSe(S) quantum dots. *Applied Materials Today*. 2017;9: 161–166. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.06.006>

Информация об авторах

Перепелица Алексей Сергеевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1264-0107>
a-perpelitsa@yandex.ru

Асланов Сергей Владимирович, м. н. с. кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3961-2480>
windmaster7@yandex.ru

Овчинников Олег Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, декан физического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6032-9295>
ovchinnikov_o_v@rambler.ru

Смирнов Михаил Сергеевич, д. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8765-0986>
smirnov_m_s@mail.ru

Гревцева Ирина Геннадьевна, к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1964-1233>

grevtseva_ig@inbox.ru

Латышев Анатолий Николаевич, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7271-0795>

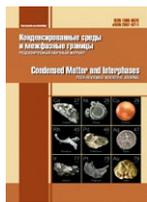
latyshev@phys.vsu.ru

Кондратенко Тамара Сергеевна, д. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4936-0130>

tamara-shatskikh@rambler.ru

Поступила в редакцию 29.10.2022; одобрена после рецензирования 05.12.2022; принята к публикации 20.12.2022; опубликована онлайн 25.06.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11104>**Влияние условий синтеза на кристаллическую структуру нанопленок оксида палладия (II)**А. М. Самойлов^{1✉}, С. С. Копытин¹, С. А. Ивков¹, Е. А. Ратьков¹, Е. А. Тутов²¹Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация²Воронежский государственный технический университет,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация**Аннотация**

Нанокристаллические пленки оксида палладия (II), синтезированные на подложках SiO₂/Si (100) оксидированием в атмосферном воздухе исходных слоев металлического Pd толщиной 35 нм, изучены методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и дифракции быстрых электронов.

Гетероструктуры PdO/SiO₂/Si (100) синтезированы в два этапа: сначала методом термической сублимации в высоком вакууме на подложках SiO₂/Si (100) (с буферным слоем SiO₂ толщиной ~ 300 нм) были получены мелкодисперсные слои металлического Pd, которые оксидировали в диапазоне температуры $T_{\text{ок}} = 620 - 1100$ К прокаливанием в атмосферном воздухе (парциальное давление O₂ составляет около 21 кПа). Установлено, что тетрагональная кристаллическая структура однофазных нанокристаллических пленок PdO подвергается деформации, что обусловлено увеличением параметров решетки с ростом температуры оксидирования, и достигает максимальных значений при $T_{\text{ок}} \sim 970$ К. При сопоставлении с полученными ранее данными для гетероструктур PdO/SiO₂/Si (100), синтезированных в атмосфере сухого кислорода (парциальное давление O₂ составляет около 101.3 кПа), показано, что оксидирование в атмосфере O₂ характеризуется более высокой степенью деформации кристаллической структуры.

Влияние температуры оксидирования и парциального давления O₂ на увеличение параметров тетрагональной решетки пленок PdO можно объяснить образованием междоузельных атомов кислорода в октаэдрических пустотах в центре элементарной ячейки оксида палладия (II).

Ключевые слова: палладий; оксид палладия (II); гетероструктуры; кристаллическая структура, газовые сенсоры

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы (проект № FZGU-2023-0006).

Благодарности: Исследования методами порошковой рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, а также методом дифракции быстрых электронов были выполнены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

Для цитирования: Самойлов А. М., Копытин С. С., Ивков С. А., Ратьков Е. А., Тутов Е. А. Влияние условий синтеза на кристаллическую структуру нанопленок оксида палладия (II). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 225–236. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11104>

For citation: Samoylov A. M., Kopytin S. S., Ivkov S. A., Ratkov E. A., Tutov E. A. The effect of the synthesis conditions on the crystal structure of palladium(II) oxide nanofilms. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 225–236. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11104>

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

© Самойлов А. М., Копытин С. С., Ивков С. А., Ратьков Е. А., Тутов Е. А., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Одной из неотложных научно-технических задач XXI века является создание глобальной системы мониторинга состояния атмосферного воздуха [1]. В настоящее время для определения наличия в воздухе ядовитых и взрывоопасных газов применяются различные приборы и технологии, среди которых газовые сенсоры резистивного типа на основе широкозонных металлоксидных полупроводников получили широкое распространение благодаря своей надежности и относительно невысокой себестоимости производства [1–3].

Такие приборы необходимых для предотвращения технологических и бытовых инцидентов с взрывоопасными газами, а также для систем безопасности в различных промышленных процессах, использующих ядовитые или легко воспламеняющиеся летучие вещества [1–4]. На протяжении полувека лидирующими материалами в научных исследованиях и промышленном производстве газовых сенсоров резистивного типа остаются металлоксидные полупроводники с электронным типом проводимости, безусловным лидером среди которых остается оксид олова (IV) SnO_2 [1–6]. Впечатляющие успехи в создании газовых сенсоров на основе SnO_2 обусловлены результатами детального изучения физико-химических закономерностей, которые объясняют и предсказывают характер взаимодействия поверхности активного слоя с молекулами детектируемых газов [3, 6, 7]. Установлено, что широкозонные полупроводники n-типа проводимости, и в частности SnO_2 , характеризуются чрезвычайно узкой областью гомогенности [3, 4, 6, 7]. Различными авторами доказана природа точечных дефектов, главным образом, кислородных вакансий, ответственных за нестехиометрию и электронный тип проводимости этих соединений [3–7].

Несмотря на широкое применение металлоксидных полупроводников с электронным типом проводимости в создании газовых сенсоров поиск материалов для так называемого «идеального» сенсора с оптимальными функциональными параметрами продолжается [8, 9]. В последнее десятилетие наблюдается повышенный интерес к изучению сенсорных свойств широкозонных металлоксидных полупроводников с дырочным типом проводимости и композитов на их основе [10].

Недавние исследования показали, что наноструктуры различной морфологической органи-

зации на основе оксида палладия (II) с дырочным типом проводимости являются перспективными материалами для создания газовых сенсоров, способных детектировать в атмосферном воздухе такие токсичные газы, как озон и оксиды азота даже в очень малых концентрациях [11–23].

Прототипы газовых сенсоров на основе нанокристаллических пленок PdO характеризуются коротким периодом восстановления, а также хорошей воспроизводимостью сигнала датчика при детектировании в атмосферном воздухе озона и диоксида азота NO_2 [17, 20–22]. Помимо этого имеются доказательства высокой чувствительности сенсоров на основе PdO к парам органических соединений, монооксиду углерода, а также к водороду [24–25], что является чрезвычайно важным обстоятельством в связи с перспективой создания мощной водородной энергетики.

Как свидетельствуют полученные ранее экспериментальные данные [11–25], газовые сенсоры с использованием наноструктур оксида палладия (II) могут успешно конкурировать с аналогичными приборами на основе металлоксидных материалов с электронным типом проводимости [20, 24–25]. Однако, в отличие от диоксида олова SnO_2 , многие фундаментальные физико-химические свойства оксида палладия (II) изучены недостаточно надежно. Например, фазовая диаграмма системы палладий – кислород до настоящего времени не построена, а природа точечных дефектов, ответственных за дырочный тип проводимости PdO является предметом дискуссий [11, 15, 17, 19, 20]. Отсутствие такой информации не позволяет установить механизмы взаимодействия молекул детектируемых газов с поверхностью наноструктур оксида палладия (II) и, во многом, сдерживает практическое применение газовых сенсоров на их основе. Детальное исследование изменения кристаллической структуры наноразмерных пленок PdO в зависимости от условий синтеза позволит приблизиться к решению проблемы нестехиометрии оксида палладия (II) и природе точечных дефектов [19].

Целью настоящей работы является исследование кристаллической структуры наноразмерных пленок Pd на подложках SiO_2/Si (100) в процессе оксидирования в атмосферном воздухе в интервале температуры $T_{\text{ок}} = 573\text{--}1148\text{ K}$ в сопоставлении с экспериментальными данными, полученными ранее при оксидировании гетероструктур Pd/ SiO_2/Si (100) в атмосфере сухого кислорода [18–19].

2. Экспериментальная часть

Нанокристаллические пленки металлического палладия толщиной ~ 35 нм были сформированы методом термической сублимации в высоком вакууме (остаточное давления ~ 10⁻¹⁰ Па) палладиевой фольги с содержанием основного компонента 99.998 ат. % на подложках SiO₂/Si(100) без нагревания последних. Отсутствие нагрева подложек SiO₂/Si(100) приводило к формированию ультрадисперсных слоев с размерами кристаллитов Pd от 2 до 6 нм. Такие размеры кристаллитов обеспечивают равномерное окисление с образованием PdO [17–20]. Толщина исходных пленок металлического палладия, определенная при исследовании сколов гетероструктуры Pd/SiO₂/Si(100) методом сканирующей электронной микроскопии, составила ~ 35 нм (варьировалась в пределах 32–38 нм).

Толщина буферного слоя SiO₂ составляла около 300 нм. Как установлено в работах [18, 19], буферный слой SiO₂ позволяет избежать прямого взаимодействия металлического палладия с материалом подложки с образованием силицида палладия Pd₂Si. Окисление пленок Pd в атмосфере O₂ в диапазоне температур T_{ок} = 970–1070 К, выращенных на подложках Si(100) без буферного слоя SiO₂, приводило к образованию силицида палладия Pd₂Si [18].

В настоящей работе термическое окисление сформированных ультрадисперсных пленок Pd производили нагреванием на возду-

хе. Гетероструктуры Pd/SiO₂/Si (100) помещали в трубчатую печь резистивного нагрева при комнатной температуре, а затем нагревали со скоростью 250 градусов в час до установленной температуры. После достижения необходимой температуры проводили изотермическую выдержку в течение 120 минут.

В данной работе при выборе режимов окисления ультрадисперсных слоев Pd ориентировались на условия, при которых аналогичный процесс проводили в атмосфере кислорода [18, 19]. Режимы процесса окисления исходных пленок металлического Pd на воздухе приведены в табл. 1.

Как показано в табл. 1, в нескольких случаях, в частности, при температуре окисления T_{ок} = 773 К и T_{ок} = 973 К, продолжительность окисления на воздухе составляла 120 и 240 минут. После изотермической выдержки образцы охлаждали вместе с печью.

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов, полученных путем окисления исходных металлических слоев Pd на подложках SiO₂/Si (100), исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и дифракции быстрых электронов (ДБЭ). При этом использовали дифрактометры ДРОН-4-07 и Philips PANalytical X’Pert с CuKα или CoKα излучением, а также электронограф ЭР–100. Рентгеновские дифрактограммы регистрировали с вращением образцов, а профили рентгеновских рефлексов строи-

Таблица 1. Режимы и условия синтеза нанокристаллических пленок оксида палладия (II) окислением ультрадисперсных пленок металлического палладия толщиной ~ 35 нм окислением на воздухе и в атмосфере кислорода [18, 19]

Температура T _{ок} , К	Окисление в атмосфере кислорода [18, 19]			Окисление на воздухе (настоящая работа)		
	Продолжительность τ	Фазовое состояние образцов	Фазовый состав пленок	Продолжительность τ	Фазовое состояние образцов	Фазовый состав пленок
573	120	Гетерогенные	Pd + PdO	120	Однофазные	Pd
623	120	Однофазные	PdO	120	Гетерогенные	Pd + PdO
673	120	Однофазные	PdO	120	Однофазные	PdO
773	120	Однофазные	PdO	120	Однофазные	PdO
873	120	Однофазные	PdO	120 и 240	Однофазные	PdO
923	120	Однофазные	PdO	120	Однофазные	PdO
973	120	Однофазные	PdO	120 и 240	Однофазные	PdO
1023	120	Однофазные	PdO	120	Однофазные	PdO
1073	120	Однофазные	PdO	120	Однофазные	PdO
1098	120	Однофазные	PdO	120	Гетерогенные	Pd + PdO
1123	120	Гетерогенные	PdO + Pd	120	Однофазные	Pd
1148	120	Гетерогенные	Pd + PdO	120	Однофазные	Pd

ли по точкам при движении счетчика ступенями с шагом 0.01° . Наиболее интенсивный рефлекс (400) подложки Si (100) служил внутренним эталоном для предотвращения случайных погрешностей. Индексирование рентгеновских рефлексов подложки Si (100), а также пленок Pd и PdO проводили на основе международной базы данных [27–28].

Прецизионное определение периода тетрагональной кристаллической решетки пленок оксида палладия (II) проводили путем экстраполяции угла дифракции к $\theta = 90$ градусов. Для этого подбирали экстраполяционную функцию $f(\theta)$ так, чтобы зависимость параметров a и c от значения $f(\theta)$ была наиболее близка к линейной. Лучшие результаты были получены при помощи экстраполяционной функции Нельсона–Райли [27]:

$$f(\theta) = 0,5 \left(\frac{\cos^2 \theta}{\theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \right), \quad (1)$$

где θ – угол дифракции.

Значения постоянной решетки a и c тетрагональной структуры оксида палладия (II) рассчитывали с использованием специального программного обеспечения на основе алгоритма решения для системы квадратных уравнений с двумя неочевидными параметрами, а также и использованием программы UnitCell. Необходимо отметить, что результаты расчетов, проведенные двумя способами, коррелируют между собой в пределах погрешности эксперимента. Искомое значение параметров тетрагональной решетки получали линейной аппроксимацией функции по методу наименьших квадратов:

$$a = k \times f(\sin \theta) + a_0, \quad (2a)$$

$$c = k \times f(\sin \theta) + c_0. \quad (2б)$$

3. Результаты и обсуждение

Результаты исследования образцов, полученных оксидированием на воздухе ультрадисперсных слоев металлического Pd на подложках SiO₂/Si (100) в интервале температур $T_{\text{ок}} = 573$ –1148 К методами ДБЭ и РФА, представлены на рис. 1 и рис. 2 соответственно. Типичная картина ДБЭ для однофазных нанокристаллических пленок PdO показана на рис. 1. Результаты, полученные методом РФА для гомогенных слоев Pd, а также гетерогенных образцов (PdO + Pd), представлены на рис. 2 в виде рентгеновских штрих-диаграмм. Поскольку интенсивности рентгеновских рефлексов от нанокристаллических пленок Pd и PdO на три – четыре порядка величины меньше интенсивности рефлекса Si (400) подложки, на рис. 2 значения интенсивности рентгеновских пиков представлены в логарифмической шкале.

В сопоставлении с экспериментальными данными, полученными ранее при оксидировании гетероструктур Pd/SiO₂/Si (100) в атмосфере кислорода [18, 19], результаты исследования фазовой природы пленок, полученных оксидированием на воздухе исходных слоев металлического Pd, представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Как видно на рис. 2б и в табл. 1, после оксидирования исходных пленок Pd при $T_{\text{ок}} = 573$ К в атмосферном воздухе методом РФА не обнаружено изменения фазового состава. Другими словами, при этой температуре на воздухе Pd не окисляется, так как образования фазы PdO не установлено.

При температурах оксидирования $T_{\text{ок}} = 873$ К и $T_{\text{ок}} = 973$ К, напротив, протекает полно и быстро. При этом увеличение продолжительности оксидирования в два раза не привело к изменению

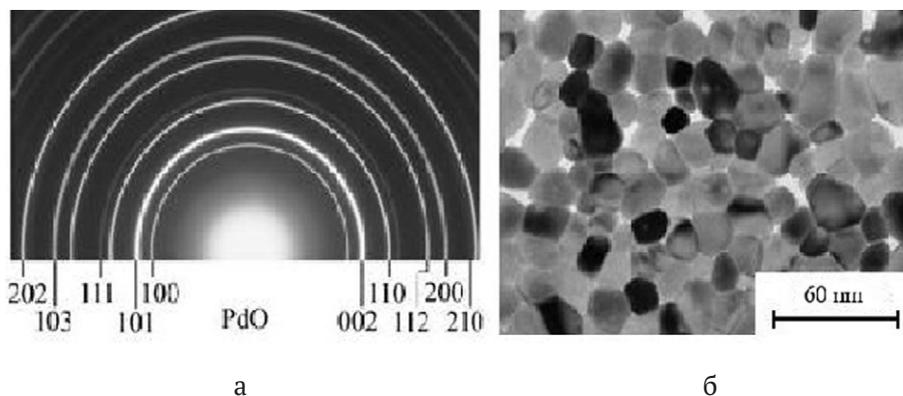


Рис. 1. Картина дифракции быстрых электронов (а) и светлопольное ПЭМ изображение (б) однофазных (гомогенных) нанокристаллических пленок PdO, полученных оксидированием в атмосферном воздухе исходных ультрадисперсных слоев палладия при $T_{\text{ок}} = 873$ К

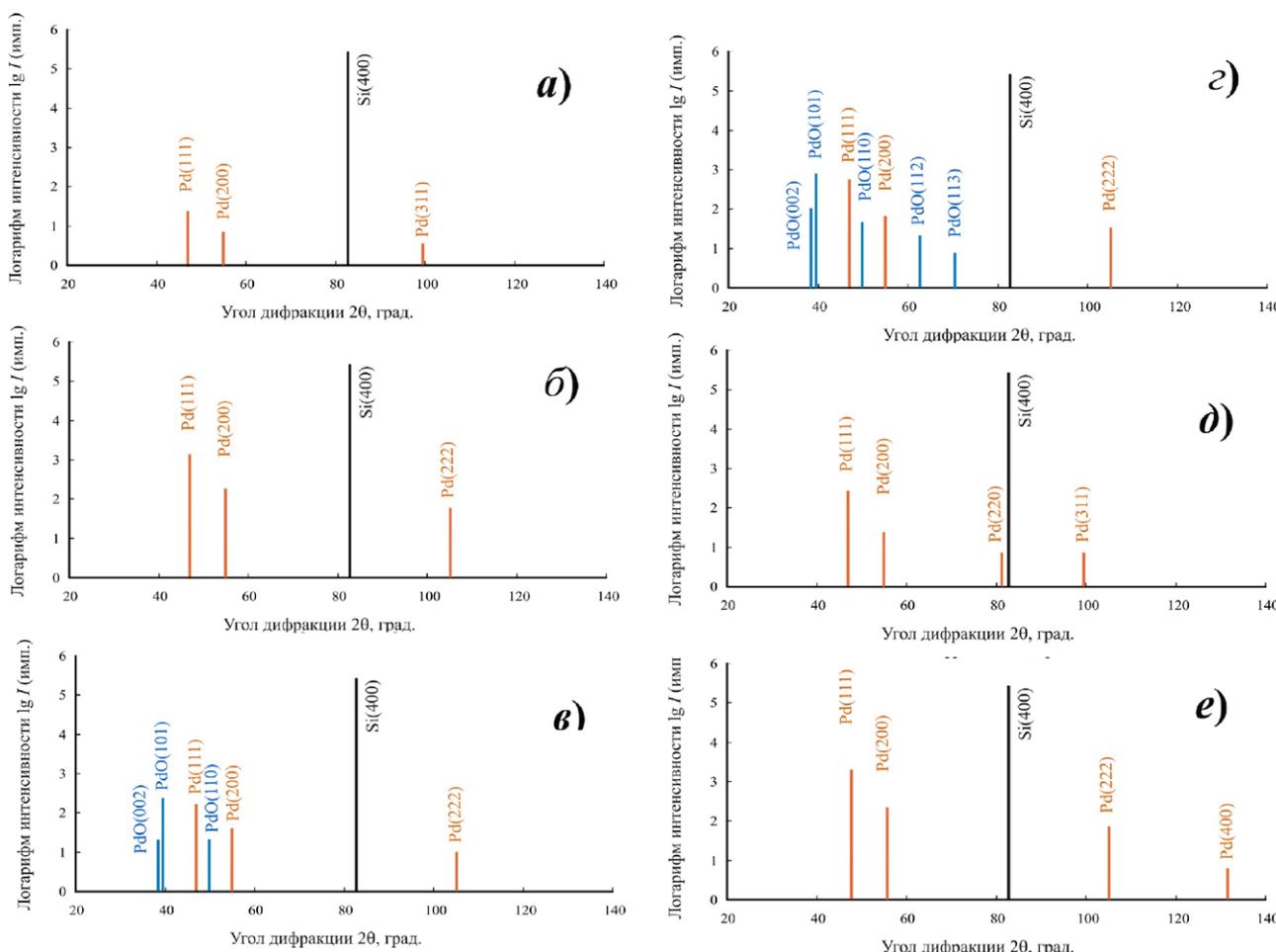


Рис. 2. Рентгеновские штрих-дифрактограммы образцов, синтезированных оксидированием ультрадисперсных пленок металлического Pd на подложках SiO₂/Si (100) в атмосферном воздухе в интервале температуры $T_{ox} = 573 - 1148$ К: а) исходная гетероструктура Pd/SiO₂/Si; б) $T_{ox} = 573$ К; в) $T_{ox} = 623$ К; г) $T_{ox} = 1098$ К; д) $T_{ox} = 1123$ К; у) $T_{ox} = 1148$ К; СоКа-излучение

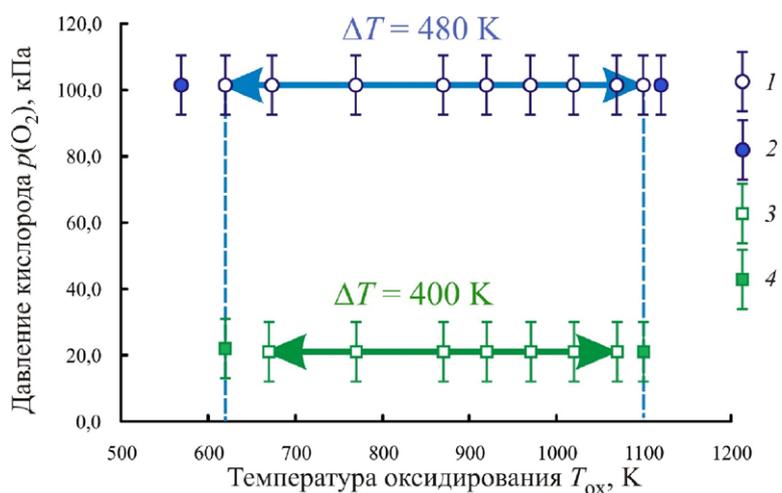


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая результаты РФА и ДБЭ пленок, полученных оксидированием на воздухе и в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического Pd на подложках SiO₂/Si (100): 1, 3 – однофазные образцы PdO; 2, 4 – гетерофазные образцы PdO + Pd; 1, 2 – оксидирование в атмосфере кислорода, данные [18, 19]; 3, 4 – оксидирование на воздухе, результаты, полученные в настоящей работе

дифракционных картин образцов, оксидированных в течение 120 минут. Следовательно, можно сделать вывод о том, что в течение 120 минут достигаются практические термодинамические условия оксидирования.

Как показано на рис. 2в, только после оксидирования на воздухе при $T_{\text{ок}} = 623$ К образуются гетерогенные образцы (Pd + PdO). На диффрактограмме зафиксированы рефлексы Pd и несколько наиболее интенсивных рефлексов PdO. На основании данных РФА и ДБЭ установлено, что однофазные пленки PdO формируются при оксидировании на воздухе в интервале температур $T_{\text{ок}} = 673$ – 1073 К (табл. 1, рис. 3). При дальнейшем повышении температуры оксидирования до $T_{\text{ок}} = 1098$ К установлено образование гетерогенных образцов (рис. 2г). На диффрактограммах таких образцов зафиксированы рефлексы PdO и несколько рефлексов металлического Pd. Оксидирование на воздухе при $T_{\text{ок}} > 1098$ К приводит к полному термическому разложению пленок оксида палладия (II) с образованием металлического палладия (рис. 2д и рис. 2е).

На рис. 3 сопоставлены полученные в настоящей работе экспериментальные результаты с данными авторов [18, 19] о фазовой природе ультрадисперсных пленок Pd после оксидирования в атмосфере кислорода. Как видно на этом рисунке, полученные нами результаты качественно совпадают с данными авторов [18, 19]. Существуют только количественные различия. Например, формирование гомогенных пленок PdO при оксидировании в атмосфере O_2 [18, 19] установлено при $T_{\text{ок}} = 623$ К, в то время как при оксидировании на воздухе гомогенные образцы PdO были получены только при $T_{\text{ок}} = 673$ К (рис. 3). Кроме того, в настоящей работе было установлено, что термическое разложение гомогенных слоев PdO на воздухе с образованием металлического Pd происходит при более низкой температуре по сравнению с оксидированием в кислороде. Образование гетерофазных слоев PdO + Pd при оксидировании на воздухе обнаружено при $T_{\text{ок}} = 1098$ К, в то время как при оксидировании в атмосфере кислорода термическое разложение гомогенных пленок оксида палладия (II) зафиксировано только при $T_{\text{ок}} = 1123$ К (рис. 3).

Таким образом, можно сделать вывод, что замена кислорода на атмосферный воздух как окисляющей среды приводит к существенному сужению (практически на 80 К) области температур оксидирования, обеспечивающих формирование гомогенных пленок PdO. Принимая во

внимание тот факт, что Pd не реагирует с азотом в изученном интервале температур [30], можно сделать вывод о том, что на процесс оксидирования Pd с образованием PdO существенным образом влияет парциальное давление кислорода (рис. 3).

На основании полученных дифракционных картин образцов Pd/SiO₂/Si (100) после термического оксидирования на воздухе были рассчитаны значения параметров тетрагональной кристаллической решетки оксида палладия (II). Результаты проведенных вычислений в сопоставлении с полученными ранее данными авторов [18, 19] представлены на рис. 4.

Как видно на рис. 4, для нанокристаллических пленок PdO на подложках SiO₂/Si(100) наблюдается немонотонное изменение параметров тетрагональной решетки в зависимости от температуры оксидирования. Немонотонный характер изменения параметров a и c тетрагональной кристаллической решетки наблюдается для пленок PdO, полученных оксидированием как на воздухе, так и в атмосфере кислорода (рис. 4). С ростом температуры оксидирования до $T_{\text{ок}} \sim 973$ К наблюдается монотонное увеличение параметров a и c тетрагональной кристаллической решетки однофазных пленок PdO независимо от того, в какой окислительной атмосфере был осуществлен синтез образцов. Дальнейшее повышение температуры оксидирования при $T_{\text{ок}} > 973$ К сопровождается уменьшением параметров a и c тетрагональной кристаллической решетки (рис. 4). При этом наиболее резкое уменьшение параметров a и c зафиксировано при $T_{\text{ок}} > 1073$ К.

При аналогичном поведении кривых $a = f(T_{\text{ок}})$ и $c = f(T_{\text{ок}})$ для пленок PdO, синтезированных оксидированием исходных ультрадисперсных слоев палладия на воздухе и в атмосфере кислорода, необходимо отметить количественные различия. Как видно на рис. 4, с этой целью данные настоящей работы и результаты [18, 19], были сопоставлены с новейшей информацией из Международной базы кристаллографических данных [28]. На этом рисунке видно, что существуют области температур оксидирования, для которых значения параметров a и c тетрагональной кристаллической решетки наноразмерных пленок PdO превышают аналогичные значения для эталона из Международной базы кристаллографических данных [28].

Как видно на рис. 4а, особенно ярко это явление отмечено для параметра a тетрагональной

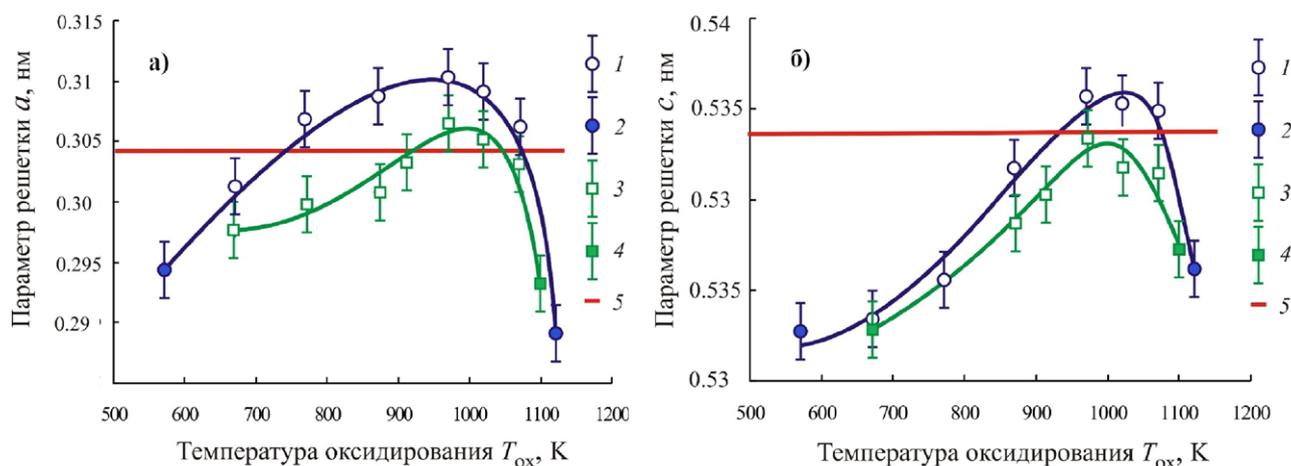


Рис. 4. Зависимость параметров a и c тетрагональной кристаллической решетки наноразмерных пленок PdO, синтезированных оксидированием на воздухе и в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического Pd на подложках SiO₂/Si (100), от температуры оксидирования $T_{\text{ок}}$: 1, 3 – однофазные образцы PdO; 2, 4 – гетерофазные образцы PdO + Pd; 1, 2 – оксидирование в атмосфере кислорода, данные [18, 19]; 3, 4 – оксидирование на воздухе, результаты, полученные в настоящей работе; 5 – эталон ASTM [28]

кристаллической решетки пленок оксида палладия (II). При этом область таких температур для образцов, синтезированных оксидированием в атмосфере кислорода ($\Delta T_{\text{ок}} = 773\text{--}1073\text{ K}$), существенно превышает аналогичную область для пленок, полученных оксидированием на воздухе ($\Delta T_{\text{ок}} = 923\text{--}1073\text{ K}$). Кроме того, была рассчитана абсолютная величина увеличения параметра Δa , рассчитанная по формуле:

$$\Delta a = a_{\text{эксп}} - a_{\text{этал}}, \quad (3)$$

где $a_{\text{эксп}}$ – экспериментальные данные; $a_{\text{этал}}$ – эталон ASTM.

Для пленок, синтезированных оксидированием в кислороде, значение Δa практически в три раза превышает аналогичную величину для образцов, полученных оксидированием на воздухе.

Как видно на рис. 4б, значение параметра c тетрагональной кристаллической решетки пленок оксида палладия (II), полученных оксидированием на воздухе, не достигают величины этого параметра, установленного для эталона ASTM [28]. В то же время по данным [18, 19], значения параметра c тетрагональной кристаллической решетки пленок оксида палладия (II), синтезированных оксидированием в атмосфере O₂, превышают величину этого параметра для эталона ASTM в области температур оксидирования $T_{\text{ок}} = 923\text{--}1073\text{ K}$.

Таким образом, можно сделать вывод, что искажение тетрагональной кристаллической

решетки пленок оксида палладия (II), полученных оксидированием на воздухе, по сравнению с эталоном ASTM [28] происходит, главным образом, за счет увеличения значений параметра a (рис. 4а).

В целях более точной оценки вклада изменения параметров a и c в общую картину деформационных явлений в тетрагональной решетке нанокристаллических пленок PdO в настоящей работе были рассчитаны значения отношения параметров c/a . Как известно, отношение c/a является параметрическим признаком кристаллов средней категории и отражает степень анизотропии кристаллической структуры и ряда физических свойств.

Изменение значений c/a для нанокристаллических пленок PdO в зависимости от температуры оксидирования $T_{\text{ок}}$ представлено на рис. 5. Как видно на этом рисунке, для всех однофазных нанокристаллических пленок PdO, полученных оксидированием в кислороде в интервале температур $600\text{ K} < T_{\text{ок}} < 1050\text{ K}$ [18, 19], наблюдаются значения c/a , которые существенно ниже величины, рассчитанной для эталонного образца из базы данных ASTM [28]. Для гетерогенных образцов (PdO + Pd), наоборот, значения отношения c/a выше аналогичной величины эталонного образца.

Для гомогенных пленок PdO, полученных оксидированием на воздухе, значения отношения c/a превышают эталонные значения только в очень узком интервале температур оксидиро-

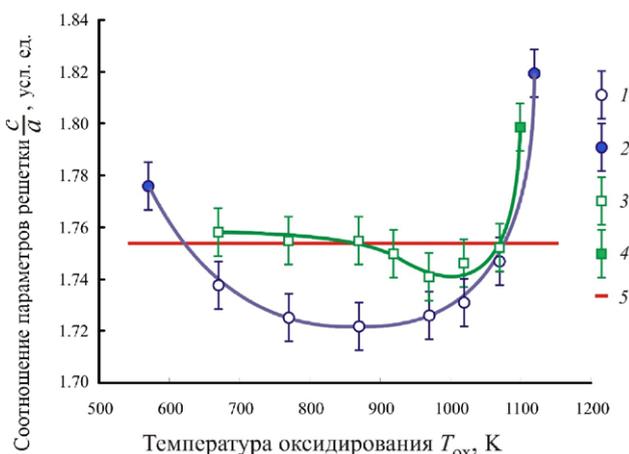


Рис. 5. Зависимость отношения параметров c/a тетрагональной кристаллической решетки наноразмерных пленок PdO, полученных окислением на воздухе и в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического Pd на подложках SiO₂/Si (100) от температуры окисления T_{ox} : 1, 3 – однофазные образцы PdO; 2, 4 – гетерофазные образцы (PdO + Pd); 1, 2 – окисление в атмосфере кислорода [18, 19]; 3, 4 – окисление на воздухе (результаты, полученные в настоящей работе); 5 – эталон ASTM [28]

вания $923\text{ K} < T_{ox} < 1050\text{ K}$ (рис. 5). В области низких температур окисления на воздухе $673\text{ K} < T_{ox} < 873\text{ K}$ значения отношения c/a практически совпадают с эталонными.

На кривой $c/a = f(T_{ox})$, представленной на рис. 5, наблюдается пологий минимум в интервале температур $800 < T_{ox} < 850\text{ K}$ для пленок PdO, полученных окислением в кислороде. Для нанокристаллических образцов PdO, синтезированных окислением на воздухе, минимум на кривой $c/a = f(T_{ox})$ смещен в область более высоких температур при $T_{ox} \sim 973\text{ K}$ (рис. 5).

Кроме того, необходимо отметить, что наноразмерные пленки PdO, синтезированные окислением в атмосфере O₂ [18, 19], обнаруживают существенно бóльшую деформацию тетрагональной кристаллической решетки по сравнению с эталоном ASTM [28], чем образцы, полученные окислением на воздухе (рис. 5). Это проявляется не только в абсолютных значениях изменения значений параметрического отношения $c/a = f(T_{ox})$, но и в увеличении области температур окисления, для которых зафиксированы эти искажения (рис. 5).

Установленный характер поведения кривых $c/a = f(T_{ox})$ для наноразмерных пленок PdO независимо от условий их синтеза еще раз свиде-

тельствует о том, что увеличение параметров тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO осуществляется неравномерно. Основной вклад в искажения тетрагональной кристаллической структуры оксида палладия (II) происходит преимущественно за счет увеличения значений параметра a , т. е. за счет увеличения элементарных трансляций вдоль координатных осей OX и OY.

Анализ характера трансформации тетрагональной структуры нанокристаллических пленок PdO в зависимости от температуры окисления, представленный выше, свидетельствует о неравномерном ее искажении преимущественно за счет увеличения параметра a . Такой анализ необходимо дополнить расчетами объема элементарной ячейки кристаллической структуры оксида палладия (II). Подобные вычисления позволяют оценить усредненную степень искажения тетрагональной структуры нанокристаллических пленок PdO.

В настоящей работе на основании экспериментальных данных (рис. 3), проведен расчет объема элементарной ячейки V_{uc} тетрагональной структуры нанокристаллических пленок PdO по формуле:

$$V_{uc} = a^2c, \tag{4}$$

где V_{uc} – объем элементарной ячейки; a и c – параметры тетрагональной решетки оксида палладия (II).

Результаты расчетов в сопоставлении с данными [18, 19], представлены на рис. 6 в виде зависимости $V_{uc} = f(T_{ox})$. Как видно на этом рисунке, объем элементарной ячейки V_{uc} кристаллической структуры однофазных нанокристаллических пленок PdO монотонно возрастает при повышении температуры окисления от $T_{ox} = 673\text{ K}$ до $T_{ox} = 973\text{ K}$ независимо от природы окислительной атмосферы. Максимальные значения V_{uc} отмечены в интервале температур $950 < T_{ox}^{э.я.} < 980\text{ K}$. При этом для пленок PdO, синтезированных в атмосфере кислорода, значения объема элементарной ячейки V_{uc} в интервале температур $T_{ox} = 773–1073\text{ K}$ превышают объем эталонной элементарной ячейки ASTM [28]. Для пленок PdO, полученных окислением на воздухе, область температур, для которой значения V_{uc} превышают аналогичную величину эталона, существенно меньше – $T_{ox} = 873–1050\text{ K}$.

Для более полной картины анализа деформаций в структуре нанокристаллических пленок PdO были рассчитаны значения рентгеногра-

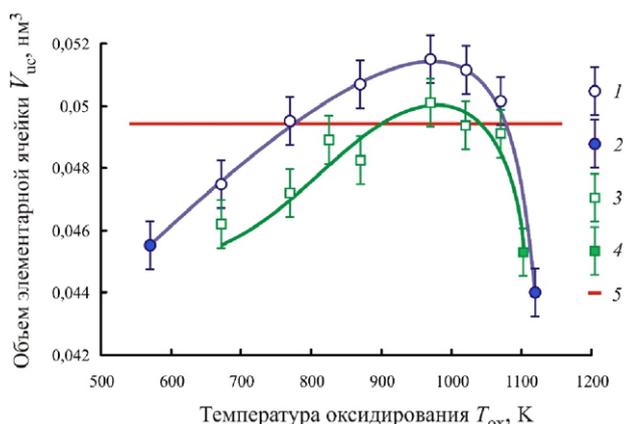


Рис. 6. Зависимость объема элементарной ячейки V_{uc} тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO, полученных оксидированием на воздухе и в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического Pd на подложках SiO_2/Si (100), от температуры оксидирования T_{ox} : 1, 3 – однофазные поликристаллические образцы PdO; 2, 4 – гетерогенные образцы (PdO + Pd); 1, 2 – оксидирование в атмосфере кислорода [18, 19]; 3, 4 – оксидирование на воздухе, результаты, полученные в настоящей работе; 5 – эталон ASTM [28]

фической плотности синтезированных образцов. Расчет рентгенографической плотности $\rho_{Xray}(\text{PdO})$ проводили по формуле:

$$\rho_{Xray}(\text{PdO}) = \frac{2M(\text{PdO})}{V_{uc} \cdot N_A}, \tag{5}$$

где $M(\text{PdO})$ – молярная масса оксида палладия (II); V_{uc} – объем элементарной ячейки; N_A – число Авогадро.

Результаты расчета по формуле (5) для образцов пленок, полученных оксидированием на воздухе, в виде зависимости $\rho_{Xray}(\text{PdO}) = f(T_{ox})$ представлены на рис. 7 в сопоставлении с данными, полученными ранее [18, 19]. Как видно на этом рисунке, для пленок PdO, синтезированных оксидированием как в кислороде, так и на воздухе, значения $\rho_{Xray}(\text{PdO})$ монотонно уменьшаются с ростом температуры до минимальных значений при $T_{ox} \sim 970$ К. Необходимо отметить, что максимальные значения плотности $\rho_{Xray}(\text{PdO})$ получены для гетерогенных образцов (PdO + Pd), синтезированных при $T_{ox} = 573$ К и $T_{ox} = 1123$ К соответственно [18, 19].

Сопоставление расчетных зависимостей $\rho_{Xray}(\text{PdO}) = f(T_{ox})$ с аналогичной величиной эталонного образца ASTM (рис. 7) показывает, что нанокристаллические гомогенные пленки PdO, полученные оксидированием на воздухе в интервале температуры $970 < T_{ox} < 1050$, характе-

ризуются значениями плотности, которые ниже эталонной величины [28]. Для образцов PdO, синтезированных в атмосфере O_2 , минимальные значения рентгенографической плотности обнаружены для существенного более широкого температурного интервал $770 < T_{ox} < 1070$ К. Нанокристаллические пленки PdO, синтезированные при более низкой температуре $570 < T_{ox} < 770$, а также при $T_{ox} > 1070$ К, характеризуются большей рентгенографической плотностью по сравнению с эталонным образцом ASTM [28].

На рис. 7. также указано значение плотности $\rho(\text{PdO})$ поликристаллических порошков оксида палладия (II), установленное методом гидростатического взвешивания [30]. Как видно на этом рисунке, величина $\rho_{Xray}(\text{PdO})$ эталонного образца ASTM и значение $\rho(\text{PdO})$, установленное методом гидростатического взвешивания, очень близки между собой.

При анализе характера деформаций нанокристаллических гомогенных пленок PdO (рис. 4 – рис. 7) необходимо подчеркнуть, что степень искажения кристаллической решетки нанокристаллических гомогенных пленок PdO зависит не столько от температуры, сколько от природы окислительной атмосферы. Максимальная деформация тетрагональной решетки установлена для пленок PdO, полученных окси-

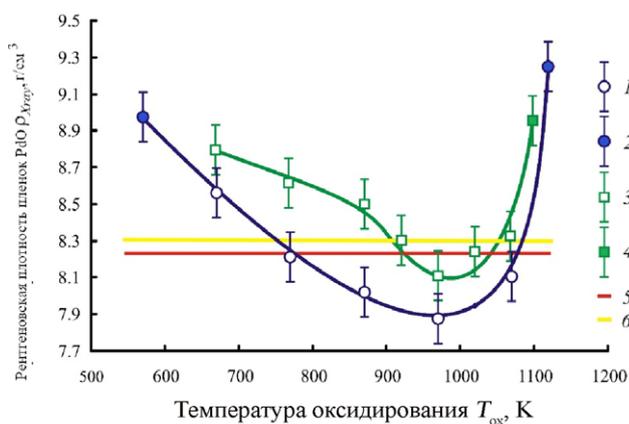


Рис. 7. Зависимость рентгенографической плотности нанокристаллических пленок PdO, полученных оксидированием на воздухе и в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического Pd на подложках SiO_2/Si (100), от температуры оксидирования T_{ox} : 1, 3 – однофазные поликристаллические образцы PdO; 2, 4 – гетерогенные образцы (PdO + Pd); 1, 2 – оксидирование в атмосфере кислорода [18, 19]; 3, 4 – оксидирование на воздухе, результаты, полученные в настоящей работе; 5 – эталон ASTM [28]; 6 – данные, полученные методом гидростатического взвешивания [30]

дированием в кислороде при значении парциального давления $p(O_2) \sim 101-103$ кПа (рис. 3).

При обсуждении полученных результатов следует учитывать дырочный тип проводимости этих образцов PdO [12, 15, 17], который с позиций химии твердого тела авторы объясняли наличием отрицательно заряженных междоузельных атомов кислорода. Встраивание избыточных относительно стехиометрического соотношения PdO атомов кислорода подтверждает уменьшение плотности за счет увеличения доли более легкого компонента – кислорода. Исходя из этого, с учетом модели элементарной ячейки оксида палладия (II), построенной в работе [18], возможные варианты встраивания атомов кислорода в кристаллическую решетку оксида палладия (II) представлены на рис. 8.

Кроме того, известно [30], что палладий может образовывать соединения в степени окисления (+4). Оксид палладия (IV) характеризуется кристаллической структурой типа рутила TiO_2 . При этом координационное число палладия по кислороду равно 6, а координационным многогранником является октаэдр. Вследствие этого, возможно встраивание атомов кислорода между соседними атомами палладия в кристаллической структуре оксида палладия (II), как показано на рис. 8.

Учитывая модель элементарной ячейки оксида палладия (II) [18], предпочтительным местом для размещения междоузельных атомов кислорода является октаэдрическая пустота, расположенная в центре ячейки с координатами

$$\left[\left[\begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{matrix} \right] \right]$$

4. Выводы

1. Методами РФА и ДБЭ установлено, что оксидирование исходных ультрадисперсных слоев металлического палладия на воздухе приводит к формированию гомогенных поликристаллических пленок оксида палладия (II) на подложках $SiO_2/Si(100)$ в интервале температур $T_{ox} = 673-1073$ К, в то время как при оксидировании в атмосфере кислорода этот диапазон температуры существенно шире.

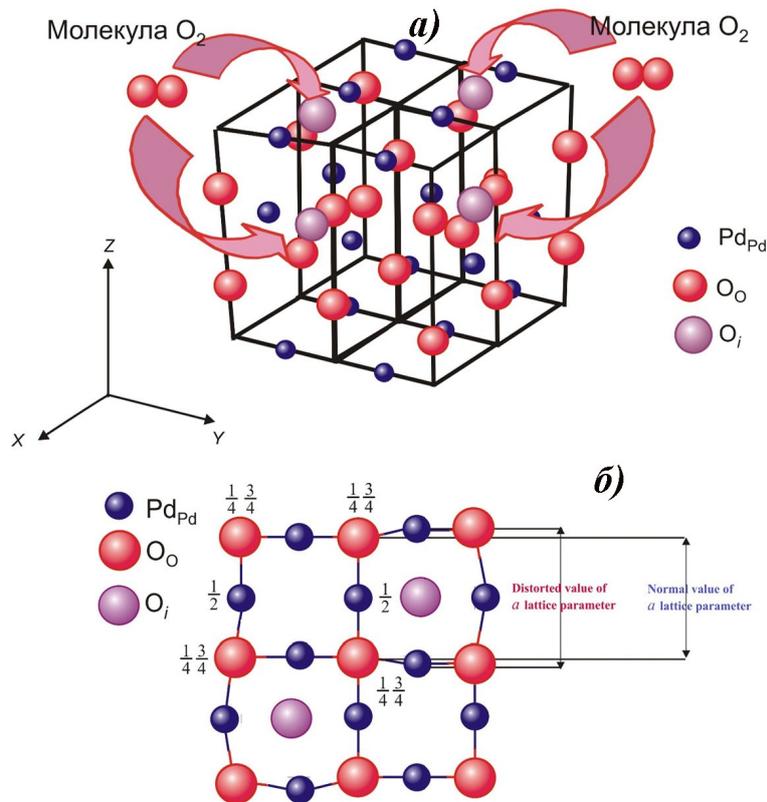


Рис. 8. Схема, объясняющая появление деформаций в тетрагональной кристаллической структуре нанокристаллических пленок PdO за счет встраивания междоузельных атомов кислорода: а) пространственная 3D модель четырех элементарных ячеек кристаллической решетки оксида палладия (II); б) проекция четырех элементарных ячеек PdO на плоскость XOY

2. На основании расчетов изменения отношения параметров тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO показано, что искажения кристаллической решетки обусловлены, главным образом, увеличением значения параметра a .

3. Показано, что степень искажения кристаллической решетки нанокристаллических гомогенных пленок PdO зависит не столько от температуры, сколько от природы окислительной атмосферы, а максимальная деформация тетрагональной решетки установлена для пленок PdO, полученных оксидированием в кислороде при значении парциального давления $p(\text{O}_2) \sim 101\text{--}103$ кПа.

4. Предложена модель, объясняющая искажения тетрагональной решетки нанокристаллических пленок оксида палладия (II) встраиванием избыточных атомов кислорода в междоузлия элементарной ячейки, предпочтительно в октаэдрическую пустоту, расположенную в центре ячейки с координатами $\left[\left[\begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{array} \right] \right]$.

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. Yamazoe N. Toward innovations of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B*. 2005;108: 2–14. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.075>

2. Seiyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani M. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Analytical Chemistry*. 1962;34: 1502–1503. <https://doi.org/10.1021/ac60191a001>

3. Marikutsa A. V., Rummyantseva M. N., Gaskov A. M., Samoylov A. M. Nanocrystalline tin dioxide: Basics in relation with gas sensing phenomena. Part I. Physical and chemical properties and sensor signal formation. *Inorganic Materials*. 2015;51(13): 1329–1347. <https://doi.org/10.1134/S002016851513004X>

4. Ong C. B., Ng L. Y., Mohammad A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;81: 536–551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>

5. Korotcenkov G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering: B*. 2007; 139: 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.044>

6. Marikutsa A. V., Rummyantseva M. N., Gaskov A. M., Samoylov A. M. Nanocrystalline tin dioxide: Basics in relation with gas sensing phenomena. Part II. Active centers and sensor behavior. *Inorganic Materials*. 2016;52(13): 1311–1338. <https://doi.org/10.1134/S0020168516130045>

7. Al-Hashem M., Akbar S., Morris P. Role of oxygen vacancies in nanostructured metal-oxide gas sensors: a review. *Sensors Actuators B*. 2019;301: 126845. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126845>

8. Korotcenkov G. *Handbook of gas sensor materials. Properties, advantages and shortcomings for applications. Volume 1: Conventional approaches*. Springer: New York Heidelberg Dordrecht London; 2013. 442 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7165-3>

9. Toda K., Furue R., Hayami S. Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review. *Analytica Chimica Acta*. 2015;878: 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.002>

10. Kim H.-J., Lee J.-H. Highly sensitive and selective gas sensors using p -type oxide semiconductors: Overview. *Sensors and Actuators B*. 2014;192: 607–627. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>

11. García-Serrano O., López-Rodríguez C., Andraca-Adame J. A., Romero-Paredes G., Pena-Sierra R. Growth and characterization of PdO films obtained by thermal oxidation of nanometric Pd films by electroless deposition technique. *Materials Science and Engineering B*. 2010;174: 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.064>

12. 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>

13. Рябцев С. В., Шапошник А. В., Самойлов А. М., Синельников А. А., Солдатенко С. А., Кушев 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>

14. Ryabtsev S. V., Ievlev V. M., Samoylov A. M., Kushev S. B., Soldatenko S. A. Real microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detecting. In: *Science and Application of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF-2016) Çeşme, Izmir, Turkey, September 19–23, 2016. Book of Abstracts: Izmir Institute of Technology*. 2016: 44.

15. 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 de-

testing. *Procedia Engineering*. 2016;168: 1106–1109. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.357>

16. Samoylov A. M., Gvarishvili L. J., Ivkov S. A., Pelipenko D. I., Badica P. Two-stage synthesis of pPalladium (II) oxide nanocrystalline powders for gas sensor application. *Research & Development in Material Science*. 2018;8(2). <https://doi.org/10.31031/rdms.2018.08.000682>

17. Ievlev V. M., Ryabtsev S. V., Samoylov A. M., Shaposhnik A. V., Kushev S. B., Sinelnikov A. A. Thin and ultrathin of palladium oxide for oxidizing gases detection. *Sensors and Actuators B*. 2018;255(2): 1335–1342. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.121>

18. Самойлов А. М., Ивков С. А., Пелипенко Д. И., ... Badica P. Трансформация кристаллической структуры наноразмерных пленок палладия в процессе термического оксидирования. *Неорганические материалы*. 2020;56(10): 1074–1080. <https://doi.org/10.31857/s0002337x20100139>

19. Самойлов А. М., Пелипенко Д. И., Кураленко Н. С. Расчет области нестехиометрии нанокристаллических пленок оксида палладия (II). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 62–72 <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3305>

20. Samoylov A. M., Ryabtsev S. V., Popov V. N., Badica P. Palladium (II) oxide nanostructures as promising materials for gas sensors. In: *Novel nanomaterials synthesis and applications*. (George Kyzas ed.). UK, London: IntechOpen Publishing House; 2018. p. 211–229. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72323>

21. Рябцев С. В., Гхариб Д. А. А., Синельников А. А., Турищев С. Ю., Обвинцева Л. А., Шапошник А. В. Детектирование озона в воздухе полупроводниковыми газовыми сенсорами на основе оксида палладия (II). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 56–61. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3303>

22. Рябцев С. В., Гхариб Д. А. А., Турищев С. Ю., Обвинцева Л. А., Шапошник А. В., Домашевская Э. П. Структурные и газочувствительные характеристики тонких полупроводниковых пленок PdO различной толщины при детектировании озона. *Физика и техника полупроводников*. 2021;55(11): 1034–1039. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.11.51557.9684>

23. Самойлов А. М., Пелипенко Д. И., Ивков С. А., Тюлякова Е. С., Агапов Б. Л. Предел термической стабильности тонких пленок оксида палладия(II). *Неорганические материалы*. 2022;58(1): 53–60. <https://doi.org/10.31857/s0002337x22010092>

24. Choudhury S., Bettya C. A., Bhattacharyya K., Saxenab V., Bhattacharya D. Nanostructured PdO thin film from Langmuir–Blodgett precursor for room temperature H₂ gas sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016;8(26): 16997–17003. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04120>

25. Yang S., Li Q., Li C., ... Fu Y. Enhancing the hydrogen-sensing performance of p-type PdO by modulating the conduction model. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021;13: 52754–52764. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c13034>

26. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 томах / под ред. Лякишев Н. П. М.: Металлургия; 1996 – 2000.*

27. Hammond C. *The basics of crystallography and diffraction*. Fourth edition. International union of crystallography. Oxford University Press; 2015. 519 p.

28. *ASTM JCPDS - International Centre for Diffraction Data*. © 1987–2009. JCPDS-ICDD. Newtown Square, PA 19073. USA.

29. Grier D., McCarthy G., North Dakota: State University, Fargo, N. Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, JCPDS-ICDD, 1991. Card no. 43-1024.

30. Wiberg, E., Wiberg, N., Holleman, A. F. *Inorganic Chemistry*. 1st English Edition. San Diego: Academic Press; Berlin, New York: De Gruyter, USA; 2001. 1884 p.

Информация об авторах

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

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

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

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

Ивков Сергей Александрович, к. ф.-м. н., ведущий электроник, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1658-5579>
ivkov@phys.vsu.ru

Егор Александрович Ратьков, магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0005-6848-1773>
ratkov1511@gmail.com

Тутов Евгений Анатольевич, д. х. н., доцент, профессор кафедры физики, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5481-8137>
tutov_ea@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2022; одобрена после рецензирования 10.01.2023; принята к публикации 15.02.2023; опубликована онлайн 25.06.2023



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.123.3

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11110>

Фазовые отношения в системе Si–Sn–As

Т. П. Сушкова✉, Г. В. Семенова, Е. Ю. Проскурина

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

Аннотация

Цель работы заключалась в исследовании фазовых отношений в трехкомпонентной системе Si–Sn–As: установлении секущих разрезов, построении схемы фазовых равновесий, определении температуры невариантных превращений.

Трехкомпонентные сплавы были получены прямым синтезом из простых веществ и подвергались длительному твердофазному отжигу. Методами рентгенофазового и дифференциального термического анализа были исследованы сплавы четырех политермических разрезов системы Si–Sn–As. Результаты порошковой рентгеновской дифракции позволили установить, что фазовое субсолидусное разграничение осуществляют сечения SnAs–SiAs_2 , SnAs–SiAs , $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{–SiAs}$ и $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{–Si}$.

По результатам эксперимента с учетом теоретического анализа предложена схема фазовых равновесий в системе, предполагающая реализацию эвтектического и четырех перитектических невариантных равновесий; методом дифференциального термического анализа определена температура этих четырехфазных превращений.

Установлено, что протяженных твердых растворов в системе не образуется, лишь на основе моноарсенида олова вдоль разреза SnAs–SiAs_2 образуется твердый раствор замещения шириной не менее 3 мол. %.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, политермическое сечение, тройная система Si–Sn–As

Благодарности: Исследования методом порошковой рентгеновской дифракции были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

Для цитирования: Сушкова Т. П., Семенова Г. В., Проскурина Е. Ю. Фазовые отношения в системе Si–Sn–As. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 237–248. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11110>

For citation: Sushkova T. P., Semenova G. V., Proskurina E. Yu. Phase relations in the Si–Sn–As system. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 237–248. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11110>

✉ Сушкова Татьяна Павловна, e-mail: sushtp@yandex.ru

© Сушкова Т. П., Семенова Г. В., Проскурина Е. Ю., 2023



1. Введение

Соединения класса $A^{IV}B^V$ в виде объемных моно- и поликристаллов активно исследовали, начиная с 70-х годов XX века, в том числе на кафедре общей и неорганической химии Воронежского государственного университета [1–4]. Несмотря на то, что ряд этих соединений обладает полупроводниковыми свойствами и практически важными электрофизическими характеристиками, они долго не находили применения. В основном это связано с тем, что многие соединения $A^{IV}B^V$ имеют слоистую структуру, могут расслаиваться на чешуйки при резке и шлифовке кристаллов, что считалось большим недостатком в эпоху широкого применения алмазоподобных полупроводников.

В последние 20 лет в связи с бурным развитием 2D-технологий исследователи вновь обратили свое внимание на этот класс соединений. Монопниктиды кремния и германия образуют семейство двумерных слоистых полупроводников с возможностью изменения ширины запрещенной зоны за счет варьирования количества слоев [5–8]. Они же могут использоваться как катализаторы и материалы для оптоэлектронных устройств [9–11]. Энергия отслаивания арсенидов и фосфидов кремния и германия сопоставима с этой величиной для графена, что предполагает высокую вероятность их успешного изготовления механическим отслаиванием от объемных кристаллов [5, 6].

Объемные кристаллы соединений $A^{IV}B^V$ также имеют практическое значение, обусловленное их способностью к реакциям межслоевого внедрения. Арсениды олова и кремния $SnAs$, Sn_4As_3 , $SiAs_2$, $SiAs$ являются подходящими материалами для создания электродов щелочных ионных аккумуляторов [12–14]. Например, Li_2SiAs_2 обладает расчетной шириной запрещенной зоны 1.4 эВ, низкой теплопроводностью при комнатной температуре и высоким удельным электрическим сопротивлением, благодаря чему весьма перспективен в качестве литий-ионного проводника с литий-ионной проводимостью при комнатной температуре 7 мкОм/см [13].

Усовершенствование функциональных свойств материала в некоторой степени возможно за счет легирования, применения твердых растворов, а не чистых соединений. С этой точки зрения представляет интерес исследование фазовых диаграмм многокомпонентных систем, образованных элементами IVA и VA групп. Фазовые диаграммы систем $A^{IV}-B^V-C^V$ с анион-

ным замещением изучены в большей степени, чем диаграммы систем с катионным замещением [15, 16]. В литературе отсутствуют сведения о диаграмме состояний системы Si–Sn–As, что обуславливает актуальность данной работы.

Цель работы заключалась в теоретическом анализе и экспериментальном исследовании фазовых отношений в трехкомпонентной системе Si–Sn–As: установлении секущих разрезов, построении схемы фазовых равновесий и определении температуры невариантных превращений.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методика получения образцов

В связи с высокой температурой плавления кремния, которая не может быть достигнута при синтезе в кварцевых трубках, длительностью твердофазной реакции и значительным давлением пара мышьяка при высоких температурах экспериментальное изучение фазовой диаграммы Si–Sn–As является весьма трудоемким процессом.

Образцы, составы которых принадлежат четырем политермическим сечениям тройной системы $SnAs-SiAs_2$, $SnAs-SiAs$, $SnAs-Si$ и $SiAs-Sn$, получали одностепенным синтезом из простых веществ в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ гПа. Для синтеза применяли кремний марки КЭФ 4.5/0.1–43.5, олово ОВЧ-000, мышьяк ОСЧ-9-5. Мышьяк предварительно очищали от оксидов вакуумной сублимацией. Взвешивание проводили на электронных весах AR2140 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ г.

Максимальная температура нагрева печи при синтезе составляла 1353 К, что ниже температуры плавления кремния (1683 К). Для обеспечения возможности протекания гетерогенной реакции проводили шестичасовую выдержку при 1353 К, а после синтеза – твердофазный отжиг образцов в течение 250 часов при температуре 753 К (сплавы сечения $SiAs-Sn$, богатые оловом, отжигали при 473 К).

Чтобы убедиться, что температура, время синтеза и отжига достаточны для того, чтобы кремний прореагировал, в таких же условиях был приготовлен двухкомпонентный сплав, состав которого $Si_{0.48}As_{0.52}$ соответствует эвтектической смеси $SiAs_2$ и $SiAs$ в бинарной системе Si–As. На рентгеновской дифрактограмме этого сплава наблюдались рефлексы моноарсенида и диарсенида кремния и отсутствовали реф-

лексы кремния. Таким образом, температура и время синтеза и отжига достаточны, чтобы кремний полностью прореагировал в условиях нашего эксперимента.

2.2. Методика рентгенофазового и дифференциального термического анализа

Сплавы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциального термического анализа (ДТА).

Рентгенофазовый анализ проводили методом порошка на дифрактометре ARL X'TRA в геометрии Θ – Θ с фокусировкой по Бреггу–Брентано. Источник изучения – рентгеновская трубка с медным анодом: $\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 1}) = 0.1541$ нм; $\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 2}) = 0.1544$ нм. При съемке дифрактограмм шаг составлял 0.04° , время выдержки – 3 секунды. Погрешность определения межплоскостных расстояний d_{hkl} не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ нм. Параметры решетки фаз были рассчитаны с помощью компьютерной программы High Score Plus-305 и уточнены по методу Паули.

Дифференциальный термический анализ осуществляли на установке ДТА с программируемым нагревом печи при скорости нагревания 5 К/мин (для наиболее тугоплавких образцов – 7 К/мин). Были использованы прокаленные хромель-алюмелевые термопары и оксид алюминия в качестве эталона. Обработка оцифрованного сигнала термопар производилась при помощи компьютерной программы «MasterSCADA». Погрешность определения температуры фазовых превращений не превышала ± 1 К. Сплавы исследуемой системы склонны к переохлаждению, поэтому температуру фазовых переходов определяли по кривым нагревания. В случаях, когда на термограмме пик, соответствующий ликвидусу, был растянутый и нечеткий, температуру определяли по кривой охлаждения, вводя поправку на величину переохлаждения.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

3.1. Результаты рентгенографического исследования и схема фазовых равновесий в тройной системе

Поскольку тройная система Si–Sn–As исследуется впервые, необходимо проанализировать возможность разделения ее на подсистемы с помощью секущих разрезов.

В бинарной системе Si–As образуются два промежуточных соединения: моноарсенид кремния, имеющий моноклинную кристалли-

ческую решетку и плавящийся конгруэнтно при температуре 1386 К, и диарсенид кремния с орторомбической решеткой, который разлагается по перитектической схеме на SiAs и расплав при 1250 К [17]. Моноарсенид кремния является односторонней фазой, смещенной в сторону кремния, причем стехиометрический состав практически совпадает с правой границей области гомогенности. Ширина области гомогенности SiAs составляет величину 0.45 мол. % при 1300 К [4, 15]. Мышьяк неплохо растворяется в кремнии, максимальная твердофазная растворимость составляет около 3.5 мол. % As при ~ 1473 К [17].

В системе Sn–As также образуются две промежуточные фазы [18]: плавящийся конгруэнтно при 868 К моноарсенид олова с кристаллической решеткой типа NaCl и Sn_4As_3 , который кристаллизуется в тригональной нецентросимметричной пространственной группе $R\bar{3}m$, при этом элементарная ячейка может быть выбрана как ромбоэдрическая, так и гексагональная [19]. Sn_4As_3 имеет заметную область гомогенности (~ 3 мол. %), направленную в сторону избытка олова [18]. В системе Si–Sn [20] промежуточных соединений нет, наблюдается вырожденная эвтектика со стороны олова с температурой 231.9 °С, что близко к температуре плавления чистого олова. Олово незначительно растворяется в кремнии, максимальная твердофазная растворимость 0.1 мол. % достигается при температуре 1339 К.

Таким образом, исходя из характера плавления промежуточных фаз и наличия заметных областей гомогенности у некоторых из них, возможно лишь субсолидусное фазовое разграничение. На рис. 1 представлены четыре возможных варианта разделения тройной системы секущими (ниже солидуса) разрезами на подсистемы, в каждой из которых сосуществуют в равновесии три твердые фазы.

Мышьяк может участвовать в равновесиях с ближайшими к нему фазами SnAs и SiAs_2 , то есть часть концентрационного треугольника, где вершиной является As, отделяется единственным возможным способом. На рис. 2а в качестве примера приведен спектр порошковой рентгеновской дифракции сплава сечения SnAs– SiAs_2 с содержанием SiAs_2 20 мол. %. Наблюдаются рефлексы диарсенида кремния и моноарсенида олова, интенсивность рефлексов второй фазы больше, так как она в данном сплаве преобладает. Следует отметить, что образец состава $(\text{SnAs})_{0.97}(\text{SiAs}_2)_{0.03}$ был однофазным,

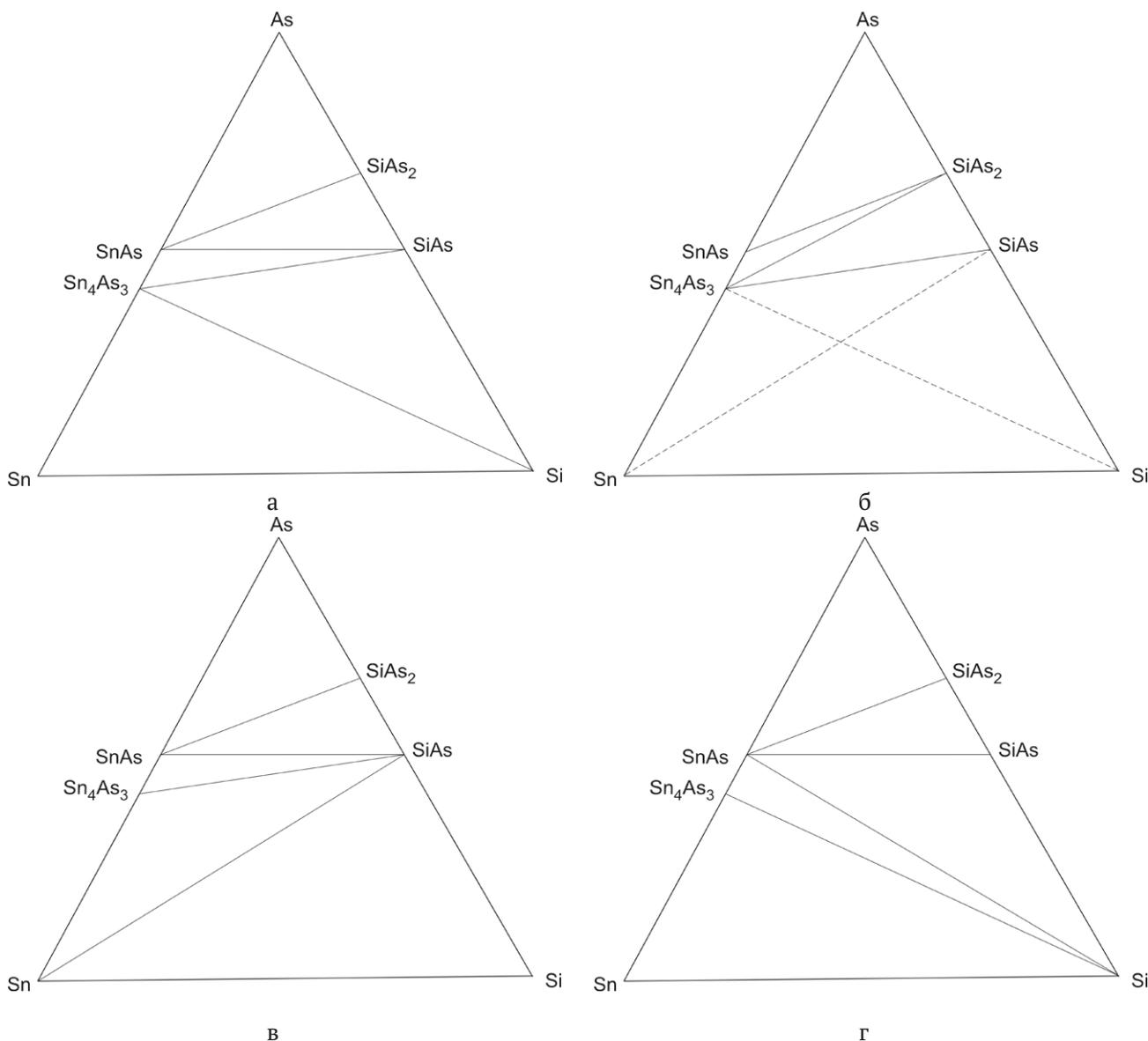


Рис. 1. Варианты фазового субсолидусного разграничения тройной системы Si–Sn–As

а $(\text{SnAs})_{0.95}(\text{SiAs}_2)_{0.07}$ уже двухфазным, что может свидетельствовать о формировании вдоль разреза SnAs–SiAs₂ твердого раствора на основе SnAs протяженностью не менее 3 мол. %.

В табл. 1 представлены параметр кубической решетки (a) и объем элементарной ячейки (V) фазы SnAs, присутствующей в сплавах поли-термического сечения SnAs–SiAs₂. Параметры решетки были рассчитаны с помощью компьютерной программы High Score Plus-305 и уточнены по методу Паули. Как параметр решетки, так и объем ячейки немного уменьшены по сравнению с данными для моноарсенида олова, приведенными в картотеке рентгеновской дифракции на порошках (база PDF2-2012). Это указывает на формирование твердого раствора за-

мещения (атомы олова замещаются меньшими по размеру атомами кремния). Параметры орторомбической решетки SiAs₂ крайне мало и без какой-либо закономерности отличались от справочных значений.

Трапецию Sn₄As₃–SnAs–SiAs₂–SiAs можно разделить на треугольники, соответствующие равновесию трех твердых фаз, двумя способами: сечением SnAs–SiAs (рис. 1а) или сечением Sn₄As₃–SiAs₂ (рис. 1б). Если вторая схема верна, то сплавы, составы которых принадлежат сечению SnAs–SiAs и лежат правее точки пересечения с разрезом Sn₄As₃–SiAs₂, не должны содержать моноарсенид олова и должны содержать Sn₄As₃. Рентгенофазовый анализ показал, что, напротив, SnAs в этих сплавах присутствует, а

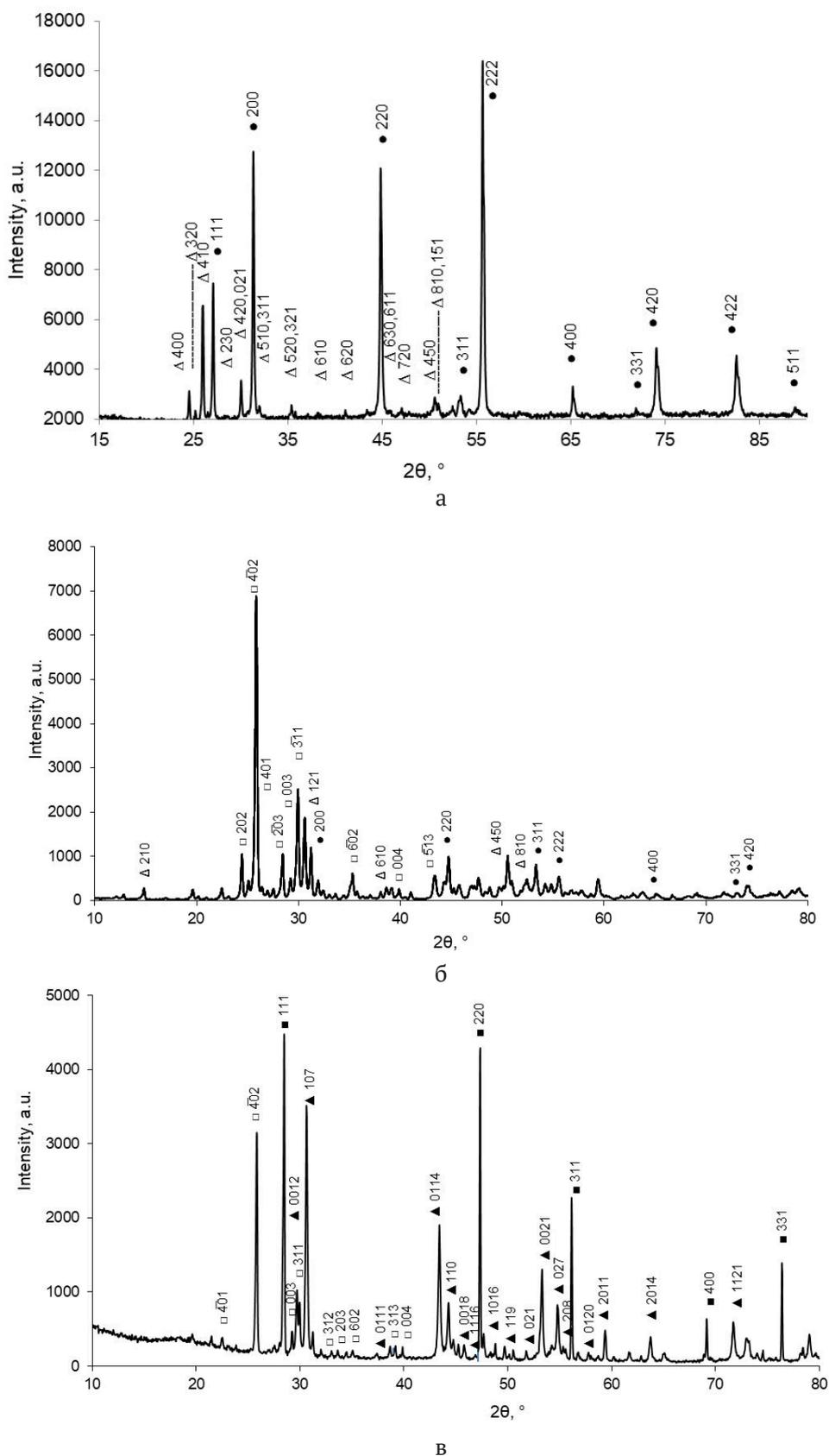


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов системы Si–Sn–As: а – $(\text{SnAs})_{0.8}(\text{SiAs}_2)_{0.2}$; б – $(\text{SnAs})_{0.4}(\text{SiAs})_{0.6}$; в – $(\text{SnAs})_{0.8}\text{Si}_{0.2}$. Обозначения фаз: ■ – Si, ● – SnAs, □ – SiAs, Δ – SiAs_2 , ▲ – Sn_4As_3

Таблица 1. Параметр решетки и объем элементарной ячейки моноарсенида олова, присутствующего в сплавах разреза SnAs–SiAs₂

Данные PDF2		Состав сплавов, мол. д. SiAs ₂				
SnAs		0.03	0.07	0.2	0.4	0.6
<i>a</i> , Å	5.7248	5.7245	5.7206	5.7225	5.7217	5.7212
<i>V</i> /10 ⁶ pm ³	187.621	187.591	187.208	187.391	187.315	187.268

Sn₄As₃ – нет, таким образом, схему, представленную на рис. 1б исключаем из рассмотрения.

У кубической фазы SnAs не так много рефлексов, но почти все они наблюдались на дифрактограммах. На рис. 2б приведен спектр рентгеновской дифракции сплава (SnAs)_{0.4}(SiAs)_{0.6}. Помимо пиков SnAs и SiAs можно наблюдать несколько рефлексов диарсенида олова. Этот факт мы объясняем следующим образом: процесс кристаллизации сплава состава (SnAs)_{0.4}(SiAs)_{0.6} заканчивается в точке P₂ (рис. 3), которая отвечает четырехфазному перитектическому превращению L + SiAs₂ ↔ SnAs + SiAs. Возможно, время синтеза и отжига было недостаточным, чтобы данное превращение полностью завершилось, и осталось некоторое количество непрореагировавшего диарсенида кремния. Рассчитанный по данным РФА параметр решетки моноарсенида олова, присутствующего в сплавах сечения SnAs–SiAs, мало отличается от справочного значения; параметры *a* и *b* моноклинной решетки SiAs немного увеличены, параметр *c* немного уменьшен (табл. 2). Можно сделать вывод об очень малой твердофазной растворимости вдоль разреза SnAs–SiAs.

Трапецию Sn–SnAs–SiAs–Si можно разделить на треугольники, соответствующие равновесию

трех твердых фаз, тремя способами (рис. 1а, в, г). Если верен вариант (в), то сечение SiAs–Sn отделяет кремний, и кремний не должен обнаруживаться в сплавах, составы которых в концентрационном треугольнике (точнее, в плоскости рисунка) лежат выше этого сечения. Если верен вариант (а), то не должен обнаруживаться SnAs в сплавах, составы которых в концентрационном треугольнике лежат ниже сечения Sn₄As₃–SiAs. Для решения этого вопроса наиболее информативным будет исследование образцов сечения SnAs–Si.

Например, в сплаве (SnAs)_{0.8}Si_{0.2} методом РФА был обнаружен кремний, причем его рефлекс доминировал (рис. 2в), таким образом, схема, представленная на рис. 1в, является неверной. Чтобы сделать выбор между схемами (а) и (г), необходимо более подробно рассмотреть пути кристаллизации сплавов политермического разреза SnAs–Si. На рис. 3 приведены две возможные схемы фазовых равновесий в тройной системе, соответствующие ситуациям (а) и (г) на рис. 1. В области составов, богатых мышьяком, процессы кристаллизации протекают одинаково по обеим схемам. Поле первичной кристаллизации мышьяка ограничено моновариантными кривыми e₃P₁ и e₁P₁, вдоль которых осуществляются эвтектические процессы L → As+SnAs и

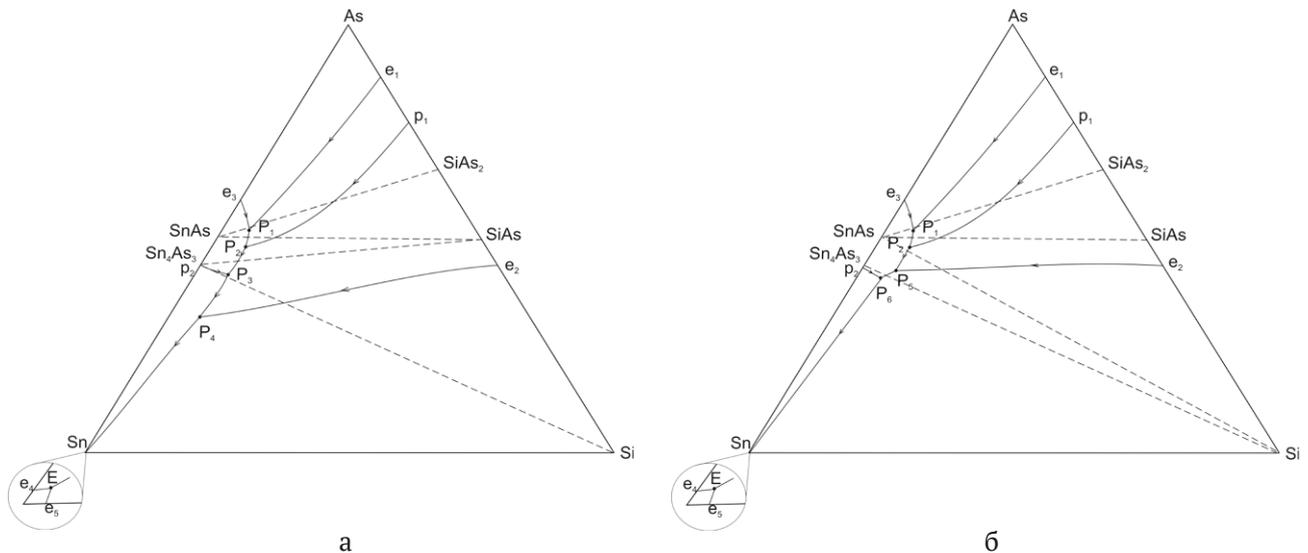


Рис. 3. Схемы фазовых равновесий в тройной системе Si–Sn–As

Таблица 2. Параметры решетки моноарсенида кремния, присутствующего в сплавах разреза SnAs–SiAs

Данные PDF2		Состав сплавов, мол. д. SiAs				
SiAs		0.2	0.3	0.4	0.6	0.8
<i>a</i> , Å	15.97	15.979	15.980	15.976	15.977	15.979
<i>b</i> , Å	3.668	3.670	3.672	3.669	3.667	3.666
<i>c</i> , Å	9.529	9.520	9.526	9.527	9.526	9.526
β°	106.0	106.1	106.1	106.0	106.0	106.0

$L \rightarrow As+SiAs_2$ соответственно. Точке P_1 соответствует четырехфазное перитектическое равновесие $L+As \leftrightarrow SnAs+SiAs_2$.

Вдоль кривой p_1P_2 осуществляется перитектический процесс $L+SiAs \leftrightarrow SiAs_2$, а вдоль кривой P_1P_2 идет эвтектический процесс $L \rightarrow SnAs+SiAs_2$. Кривые e_1P_1 , P_1P_2 и p_1P_2 ограничивают поле первичной кристаллизации диарсенида кремния. Перитектическая точка P_2 отвечает невариантному равновесию $L+SiAs_2 \leftrightarrow SnAs+SiAs$.

Дальнейшие процессы будут различными для двух схем. Сначала рассмотрим вариант, представленный на рис. 3а. Четырехфазному равновесию с участием расплава и твердых фаз $SnAs+SiAs+Sn_4As_3$ соответствует точка P_3 , она также является перитектической, так как лежит за пределами треугольника, соединяющего составы сосуществующих в равновесии твердых фаз. Вдоль кривой P_2P_3 протекает процесс $L \rightarrow SiAs+SnAs$. Кривая p_2P_3 разделяет поля первичной кристаллизации $SnAs$ и Sn_4As_3 .

Кривая P_3P_4 разделяет поля первичной кристаллизации фаз Sn_4As_3 и $SiAs$. Вдоль линии e_2P_4 идет эвтектический процесс $L \rightarrow SiAs+Si$, а вдоль линии P_4E : $L \rightarrow Sn_4As_3+Si$. Точка P_4 соответствует перитектическому процессу $L+SiAs \rightarrow Sn_4As_3+Si$. Точка E лежит внутри треугольника твердых фаз и соответствует эвтектическому равновесию $L \rightarrow Sn_4As_3+Si+Sn$. Она является вырожденной, так как эвтектики e_4 и e_5 в бинарных системах вырожденные.

На второй схеме (рис. 3б) точка P_5 соответствует невариантному перитектическому процессу $L+SiAs \rightarrow SnAs+Si$, а точка P_6 – перитектическому процессу $L+SnAs \rightarrow Sn_4As_3+Si$. При дальнейшем понижении температуры идут те же процессы, что и на первой схеме (рис. 3а).

Рассмотрим возможную последовательность процессов кристаллизации сплава $(SnAs)_{0.8}Si_{0.2}$ в соответствии с первой схемой. Фигуративная точка расплава лежит на поле первичной кристаллизации $SiAs$. После выделения из расплава кристаллов моноарсенида кремния вторичная кристаллизация идет вдоль кривой P_3P_4 и заканчивается процесс кристаллизации в точке P_4 : $L+SiAs \rightarrow Sn_4As_3+Si$. Согласно второй схеме (рис. 3б) состав $(SnAs)_{0.8}Si_{0.2}$ оказывается на поле первичной кристаллизации кремния, после выделения кремния процесс идет вдоль линии e_2P_5 и завершается перитектическим процессом $L+SiAs \rightarrow SnAs+Si$.

На дифрактограмме сплава $(SnAs)_{0.8}Si_{0.2}$ наблюдаются четкие интенсивные рефлексы кремния и Sn_4As_3 , тогда как рефлексы моноарсенида олова отсутствуют (рис. 2в). Аналогичные дифрактограммы были получены и для более богатых кремнием образцов сечения $SnAs-Si$, изменялась лишь интенсивность рефлексов. Это позволяет утверждать, что верна схема, представленная на рис. 1а и 3а, согласно которой субсолидусное фазовое разграничение осуществляют сечения $SnAs-SiAs_2$, $SnAs-SiAs$, Sn_4As_3-SiAs , Sn_4As_3-Si . Параметр решетки кремния, присутствующего в сплавах разреза, изменялся в пределах ошибки эксперимента и без какой-либо закономерности. Расчет параметров ромбоэдрической решетки Sn_4As_3 в гексагональной установке (табл. 3) также не позволяет сделать вывод, что на основе этого соединения формируется твердый раствор сколь-нибудь значимой протяженности.

Также были исследованы несколько сплавов политемического разреза $SiAs-Sn$, который не участвует в фазовом субсолидусном разграниче-

Таблица 3. Параметры решетки фазы Sn_4As_3 , присутствующей в сплавах разреза $SnAs-Si$

Данные PDF2		Состав сплавов, мол. д. Si					
Sn_4As_3		0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8
<i>a</i> , Å	4.089(1)	4.088	4.086	4.086	4.090	4.078	4.088
<i>c</i> , Å	36.059(6)	36.081	36.0174	36.006	36.140	36.120	36.119

нии. Этот разрез пересекается с секущим разрезом Sn_4As_3 –Si, поэтому сплавы с низким и высоким содержанием олова участвуют в разных равновесиях. Рентгенофазовый анализ показал присутствие в сплаве состава $(\text{SiAs})_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ фаз Sn_4As_3 , Si и SiAs (рис. 4а), а в сплаве состава $(\text{SiAs})_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ – Sn_4As_3 , Si и Sn (рис. 4б). Это означает, что процесс кристаллизации первого сплава заканчивается в точке P_4 , а второго сплава – в точке E (рис. 3а).

3.2. Результаты дифференциального термического анализа сплавов. Определение температур четырехфазных превращений

В настоящей работе дифференциальный термический анализ проводился в первую очередь для определения температуры четырехфазных превращений. Построить T - x диаграммы поли-

термических сечений и проекцию поверхности ликвидуса тройной системы только по экспериментальным данным было невозможно, так как максимальная температура нагрева (1273 К) была ограничена как техническими характеристиками печи, так и риском разгерметизации кварцевых сосудов Степанова при высоких температурах и давлении пара мышьяка. Поэтому при проведении ДТА ликвидус достигали не для всех образцов.

На рис. 5 представлены термограммы некоторых сплавов, выбранных таким образом, чтобы температура начала первого эффекта на кривой нагревания соответствовала температуре определенного четырехфазного неинвариантного равновесия. Например, у образцов сечения SnAs – SiAs_2 , чьи составы лежат левее точки пе-

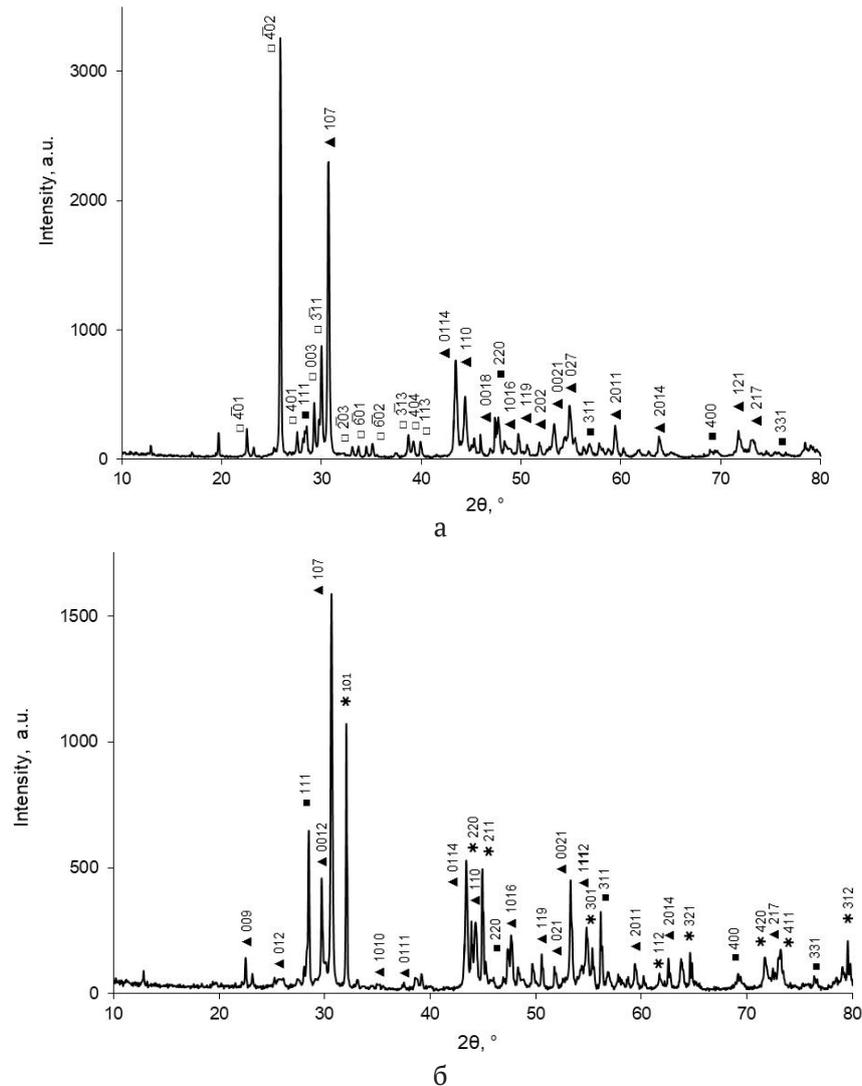


Рис. 4. Дифрактограммы сплавов системы Si–Sn–As: а – $(\text{SiAs})_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$; б – $(\text{SiAs})_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$. Обозначения фаз: ■ – Si, * – Sn, □ – SiAs, ▲ – Sn_4As_3

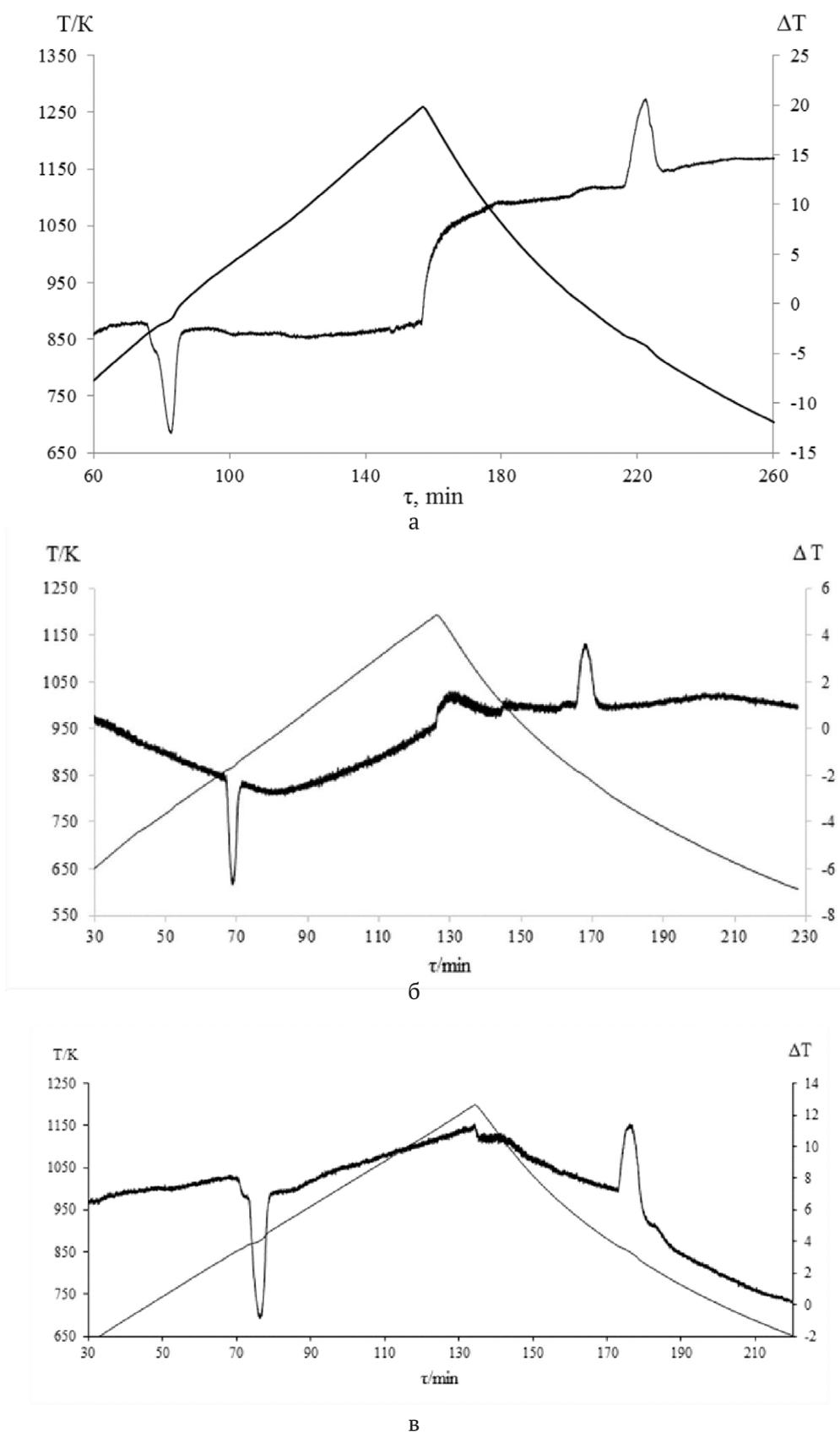


Рис. 5. Термограммы сплавов: а – $(SnAs)_{0.8}(SiAs_2)_{0.2}$; б – $(SnAs)_{0.4}(SiAs)_{0.6}$; в – $(SnAs)_{0.9}Si_{0.1}$; г – $(SiAs)_{0.9}Sn_{0.1}$; д – $(SiAs)_{0.4}Sn_{0.6}$

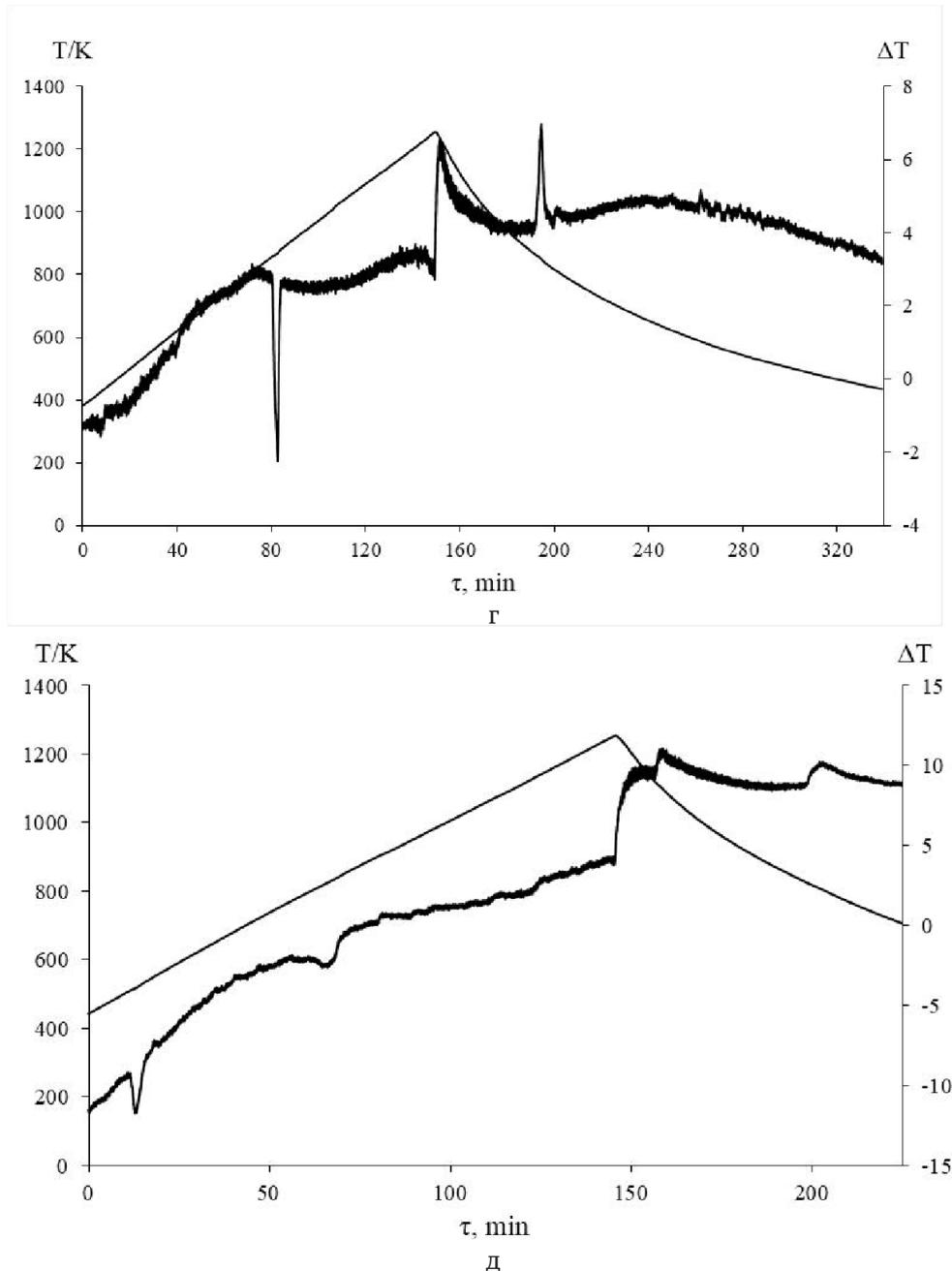


Рис. 5. Окончание

ресека этого разреза с кривой p_1P_2 (рис. 3а), процесс кристаллизации заканчивается в т. P_1 . На термограмме сплава, содержащего 20 мол. % диарсенида кремния температура начала первого эффекта составляет 850 ± 1 К (рис. 5а), именно эта температура соответствует четырехфазному превращению $L+As \leftrightarrow SnAs+SiAs_2$.

Для составов, лежащих правее точки пересечения разреза $SnAs-SiAs_2$ и кривой p_1P_2 , а также для всех сплавов сечения $SnAs-SiAs$ кристаллизация заканчивается в т. P_2 процессом $L+SiAs_2 \leftrightarrow SnAs+SiAs$. Для этих сплавов зафик-

сирована температура начала первого эндоэффекта 847 ± 1 К (на рис. 5б приведена термограмма образца $(SnAs)_{0.4}(SiAs)_{0.6}$).

Температуру перитектического процесса $L+SnAs \leftrightarrow SiAs+Sn_4As_3$ (т. P_3) мы определяли, термографируя сплав $(SnAs)_{0.9}Si_{0.1}$. Она составляет 845 ± 1 К (рис. 5в).

Температура перитектического превращения $L+SiAs \rightarrow Sn_4As_3+Si$ (т. P_4) может быть установлена при термографическом исследовании богатых кремнием сплавов разреза $SnAs-Si$, а также сплавов разреза $Sn-SiAs$ с большим со-

держанием моноарсенида кремния. На рис. 5г представлена термограмма образца $(\text{SiAs})_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$, температура начала первого эндозффекта определена равной 840 ± 1 К.

В т. Е (рис. 3а) заканчивается процесс кристаллизации сплавов разреза Sn–SiAs с высоким содержанием олова. Температура соответствующего эвтектического процесса $L \rightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{Si} + \text{Sn}$ была установлена по результатам ДТА сплава $(\text{SiAs})_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$, она равна 503 ± 1 К (рис. 5д), что чуть ниже температуры плавления олова.

4. Заключение

Методами рентгенофазового и дифференциального термического анализа проведено исследование фазовых отношений в тройной системе Si–Sn–As. Установлено, что субсолидусное фазовое разграничение осуществляют сечения $\text{SnAs} - \text{SiAs}_2$, $\text{SnAs} - \text{SiAs}$, $\text{Sn}_4\text{As}_3 - \text{SiAs}$ и $\text{Sn}_4\text{As}_3 - \text{Si}$. С учетом теоретического анализа и результатов РФА предложена схема фазовых равновесий в системе, предполагающая существование одного эвтектического и четырех перитектических невариантных равновесий с участием расплава и трех твердых фаз. Методом дифференциального термического анализа установлены температуры, при которых осуществляются эти четырехфазные превращения: $L + \text{As} \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{SiAs}_2$ (850 ± 1 К); $L + \text{SiAs}_2 \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{SiAs}$ (847 ± 1 К); $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{SiAs} + \text{Sn}_4\text{As}_3$ (845 ± 1 К); $L + \text{SiAs} \rightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{Si}$ (840 ± 1 К); $L \rightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{Si} + \text{Sn}$ (503 ± 1 К). По данным рентгенофазового анализа твердофазная растворимость вдоль изученных разрезов очень мала, лишь на основе моноарсенида олова вдоль разреза SnAs–SiAs формируется твердый раствор замещения протяженностью не менее 3 мол. %. Дальнейшее исследование системы Si–Sn–As предполагает более тщательное изучение этого вопроса, а также построение T-x диаграмм политермических сечений и проекции изотерм поверхности ликвидуса тройной системы.

Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли равноценный 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. Угай Я. А., Мирошниченко С. Н., Гончаров Е. Г. Исследование P-T-x диаграммы системы Si-As. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1974;10(10): 1774–1777. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29085699>
2. Угай Я. А., Попов А. Е., Гончаров Е. Г., Лукин А. Н., Самойлов А. М. Электрофизические свойства и область гомогенности арсенида германия. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1983;19(2): 190–192. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29095704>
3. Гончаров Е. Г., Гладышев Н. Ф., Угай Я. А. Физико-химическая природа промежуточных фаз в системе германий - мышьяк. *Журнал неорганической химии*. 1977;22(7): 1951–1956. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29091830>
4. Гончаров Е. Г., Попов А. Е., Завражнов А. Ю. Полупроводниковые фосфиды и арсениды кремния и германия. *Неорганические материалы*. 1995;31(5): 579–591. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29113633>
5. Cheng A-Q., He Z., Zhao J., Zeng H., Chen R-Sh. Monolayered silicon and germanium monpnictide semiconductors: excellent stability, high absorbance, and strain engineering of electronic properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;10(6): 5133–5139. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17560>
6. Zhou L., Guo Y., Zhao J. GeAs and SiAs monolayers: Novel 2D semiconductors with suitable band structures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018;95: 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.08.016>
7. Ramzan M. S., Bacic V., Jing Y., Kuc A. Electronic properties of a new family of layered materials from groups 14 and 15: first-principles simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019;123(41): 25470–25476. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07068>
8. Barreateau C., Michon B., Besnard C., Giannini E. High-pressure melt growth and transport properties of SiP, SiAs, GeP, and GeAs 2D layered semiconductors. *Journal of Crystal Growth*. 2016;443(1): 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.03.019>
9. Reddy P. V. S., Kanchana V., Millichamp T. E., Vaitheeswaran G., Dugdale S. B. Enhanced superconductivity in the high pressure phase of SnAs studied from first principles. *Physica B: Condensed Matter*. 2017;505: 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.10.026>
10. Ma Z., Zhuang J., Zhang X., Zhou Zh. SiP monolayers: New 2D structures of group IV–V compounds for visible-light photohydrolytic catalysts. *Frontiers of Physics*. 2018;13(138104). <https://doi.org/10.1007/s11467-018-0760-8>
11. Shojaei F., Mortazavi B., Zhuang X., Azizi M. Silicon diphosphide (SiP₂) and silicon diarsenide

(SiAs₂): Novel stable 2D semiconductors with high carrier mobilities, promising for water splitting photocatalysts. *Materials Today Energy*. 2020;16(100377). <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.100377>

12. Kamali A. R., Fray D. J. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: a review. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2011;27: 14–24. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16869557>

13. Kathleen L. *Synthesis and characterization of tetrel pnictides and compounds in the lithium-tetrel-arsenic system*. University of California. Davis ProQuest Dissertations Publishing; 2016. 136 p. Режим доступа: <https://www.proquest.com/openview/6c5577b9817fa2c2864fdeda33e2acfb/1?cbl=18750&diss=y&loginDisplay=true&pq-origsite=gscholar>

14. Woo K. E., Dolyniuk J. A., Kovnir K. Superseding van der Waals with electrostatic interactions: Inter-calation of Cs into the interlayer space of SiAs₂. *Inorganic Chemistry*. 2019;58(8): 4997–5005. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00017>

15. Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. *Твердые растворы с участием элементов пятой группы*. М.: Изд. МФТИ; 2000. 160 с. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25882424>

16. Kononova E. Y., Sinyova S. I., Semenova G. V., Sushkova T. P. Phase equilibria in the Sn–As–Ge and Sn–As–P systems. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014;117(3): 1171–1177. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3883-3>

17. Olesinski R. W., Abbaschian G. J. The As–Si (arsenic–silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1985;6(3): 254–258. <https://doi.org/10.1007/BF02880410>

18. Gokcen N. A. The As–Sn (tin–arsenic) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1990;11(3): 271–278. <https://doi.org/10.1007/BF03029298>

19. Kovnir K., Kolen'ko Y. V., ... Shevelkov A. V. Sn₄As₃ revisited: Solvothermal synthesis and crystal and electronic structure. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009;182(3): 630–639. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.12.007>

20. Olesinski R. W., Abbaschian G. J. The Si–Sn (silicon–tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*; 1984;5: 273–276. <https://doi.org/10.1007/BF02868552>

Сведения об авторах

Сушкова Татьяна Павловна, к. х. н., доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1969-7082>
sushtp@yandex.ru

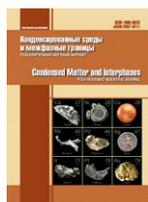
Семенова Галина Владимировна, д. х. н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3877-985X>
semen157@chem.vsu.ru

Проскурина Елена Юрьевна, к. х. н., ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6149-1398>
helko7@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.10.2022; одобрена после рецензирования 01.11.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.06.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.735:539.1.044

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11105>**Влияние УФ-излучения на каталитическую активность наноразмерного феррита кобальта в реакции окислительной деструкции динитрофенола****Е. В. Томина^{1,2✉}, Во Куанг Май³, Н. А. Куркин¹, А. В. Дорошенко¹, Нгуен Ань Тьен⁴, А. А. Синельников¹**¹Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация²Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова,
ул. Тимирязева, 8, Воронеж 394087, Российская Федерация³Университет Сайгона,
ул. Ан Зьонг-Вьонг, 273, округ 3, район 5, Хошимин, Вьетнам⁴Педагогический университет Хошимина,
ул. Ан Зьонг-Вьонг, 280, округ 4, район 5, Хошимин, Вьетнам**Аннотация**

Ферриты-шпинели как легированные, так и нелегированные, в силу своей полифункциональности являются перспективными материалами для широкого спектра практических приложений, включая катализ, устойчивое производство водорода и депонирование CO₂, электронные и магнитные устройства, антибактериальные средства. В последнее время наноразмерные ферриты активно тестируются как катализаторы в фентоноподобных процессах глубокой окислительной деструкции органических веществ с целью очистки сточных вод от различных красителей, фенола и его производных, антибиотиков. Целью работы являлось установление каталитической активности синтезированного методом цитратного горения нанопорошка CoFe₂O₄ в реакции окислительной деструкции 2,4-динитрофенола при активации процесса УФ-излучением.

Методом цитратного горения синтезирован не содержащий примесей нанопорошок феррита кобальта CoFe₂O₄ со средним размером частиц порядка 70 нм и явно выраженной агломерацией частиц. Осуществлено тестирование кобальтовой шпинели как катализатора фентоноподобной реакции окислительной деструкции 2,4-динитрофенола при УФ-облучении с λ = 270 нм. Проведено дифференцирование данного процесса с сорбцией динитрофенола на наноразмерном катализаторе.

Степень деструкции 2,4 – динитрофенола в фентоноподобной реакции без катализатора CoFe₂O₄ составляет 14 %, тогда как в присутствии наноразмерного катализатора она возрастает до 80 %. Эффективная окислительная деструкция поллютанта осуществлена в менее кислой среде в сравнении с классическим Фентон-процессом при достаточно большой исходной концентрации динитрофенола. Это позволяет рассматривать наноразмерный CoFe₂O₄ как перспективный катализатор фентоноподобных процессов очистки сточных вод путем глубокой окислительной деструкции токсикантов.

Ключевые слова: катализ, наноразмерные ферриты, очистка сточных вод, ультрафиолетовое излучение**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00122, <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.✉ Томина Елена Викторовна, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

© Томина Е. В., Во Куанг Май, Куркин Н. А., Дорошенко А. В., Нгуен Ань Тьен, Синельников А. А., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Томина Е. В., Во Куанг Май, Куркин Н. А., Дорошенко А. В., Нгуен Ань Тьен, Синельников А. А. Влияние УФ-излучения на каталитическую активность наноразмерного феррита кобальта в реакции окислительной деструкции динитрофенола. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 249–256. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11105>

For citation: Tomina E. V., Vo Quang Mai, Kurkin N. A., Doroshenko A. V., Nguyen Anh Tien, Sinelnikov A. A. Influence of UV radiation on the catalytic activity of nanosized cobalt ferrite in the oxidative degradation reaction of dinitrophenol. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 249–256. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11105>

1. Введение

К значительному антропогенному воздействию в настоящее время относят загрязнение природных вод стоками промышленных и сельскохозяйственных производств. Одними из наиболее распространенных токсикантов, поступающих в поверхностные воды от предприятий нефтеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилинокрасочной, текстильной и гидролизной промышленности, являются фенолы и их производные. Особо токсичными представляются нитрофенольные соединения, такие как, например, нитроцен и динитрофенолы. Тем не менее динитрофенолы достаточно широко используются в сельском хозяйстве вследствие их выраженного одновременного гербицидного, фунгицидного, инсектицидного действий, выступают в качестве прекурсоров в производстве красителей, антисептиков для древесины. Необходимо отметить, что пестициды динитрофенольного ряда обладают способностью к кумуляции, что делает задачу их инактивации еще более актуальной [1].

Наиболее надежным и эффективным способом считается полная окислительная деструкция нитропроизводных фенола до нетоксичных веществ. В этом отношении большой интерес вызывают Фентон-процессы, в которых пероксид водорода за счет разложения под действием катализатора выступает в качестве источника более мощных окислителей, в первую очередь, гидроксил-радикалов, редокс-потенциал которых в зависимости от pH принимает значения от +2.0 до +2.8 В [2, 3]. В качестве гетерогенных катализаторов Фентона используются, например, железосодержащие материалы на основе мезопористого диоксида кремния, цеолиты и др. [4, 5].

Перспективными в этом плане представляются наноразмерные ферриты-шпинели MeFe_2O_4 [6–10], каталитическая активность которых значительно усиливается вследствие высокой площади удельной поверхности и возможности активации ультрафиолетовым излучением.

Ферриты-шпинели уже используются в ряде технологий «зеленой химии», таких как очист-

ка сточных вод [11–13], депонирование углерода [14], антимикробная обработка [15]. В случае фотохимических процессов вследствие комбинации излучения с действием различных окислителей, наиболее распространенным из которых является пероксид водорода, и катализаторов значительно повышается редокс-потенциал системы, а, следовательно, и степень окислительной деструкции загрязнителей. Таким образом, целью данной работы является установление каталитической активности синтезированного методом цитратного горения нанопорошка CoFe_2O_4 в реакции окислительной деструкции 2,4-динитрофенола при активации процесса УФ-излучением.

2. Экспериментальная часть

Синтез феррита-шпинели CoFe_2O_4 методом цитратного горения осуществляли согласно [16]. Фазовый состав образцов нанопорошка определяли методом рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр Empyrean B.V. с анодом Cu ($\lambda = 1.54060$ нм)). Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ с шагом 0.0200. Для идентификации фаз использовалась база данных JCPDC [17]. О размере и морфологии частиц CoFe_2O_4 делали выводы по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, просвечивающий электронный микроскоп CarlZeiss Libra-120). Количественный элементный анализ проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250.

Исследование каталитической активности нанопорошка феррита кобальта проводили на реакции окисления 2,4-динитрофенола (ДНФ) пероксидом водорода. Для этого готовили раствор, содержащий 0.084 г/л 2,4-динитрофенола и 10 масс. % пероксида водорода. Уровень pH раствора, равный 4.4, поддерживали ацетатным буфером. Затем в серию проб растворов объемом 15 мл добавляли по 0.25 г феррита кобальта и измеряли концентрацию ДНФ через определенные временные интервалы после начала реакции. Аналогично проводили контрольные измерения концентраций растворов ДНФ без катализатора. Эксперимент проводили при дневном

освещении и при ультрафиолетовом облучении с $\lambda = 270$ нм (УФ-лампа Nuobi, 20 Вт). Концентрацию ДНФ определяли методом фотоколориметрии (фотоколориметр «КФК-3-01»). Аналитическая длина волны для 2,4-динитрофенола составляла 364 нм. Степень деструкции ДНФ рассчитывали по формуле (1):

$$W = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где W – степень деструкции %, C_0 – концентрация красителя в начальный момент времени, C_t – концентрация красителя в данный момент времени.

Для дифференциации каталитической окислительной деструкции ДНФ и его сорбции на наноразмерном катализаторе был выполнен эксперимент по вышеописанной методике без добавления в растворы окислителя H_2O_2 . В этом случае окислительная деструкция ДНФ не осуществлялась, а деколоризация растворов обуславливалась только сорбцией поллютанта на феррите кобальта. Время статической сорбции составляло 2.5 часа. Сорбционную емкость феррита кобальта определяли по уравнению (2):

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация раствора ДНФ, моль/л; C – концентрация ДНФ через определенное время после начала реакции, моль/л; V – объем раствора адсорбата, л; m – масса феррита кобальта, г.

Достоверность результатов определяли методами статистического анализа. Закон распределения результатов определяли по критерию Колмогорова. Статистическую значимость определяли по критерию Стьюдента.

3. Результаты и обсуждение

Синтезированный методом цитратного голения порошок феррита кобальта согласно результатам РФА (рис. 1) не содержит примесей, все рефлексы на дифрактограмме относятся к шпинели $CoFe_2O_4$ (JCPDC, карточка 22-1086).

Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц $CoFe_2O_4$, рассчитанный с использованием формулы Дебая–Шеррера [18], составляет 61 ± 4 нм.

Средние значения массовых и атомных процентов элементов Co, Fe, O по данным энергодисперсионного анализа приведены в табл. 1, результаты соответствуют ожидаемому химическому составу.

По данным ПЭМ порошок феррита кобальта (рис. 2а) сильно агломерирован, что может

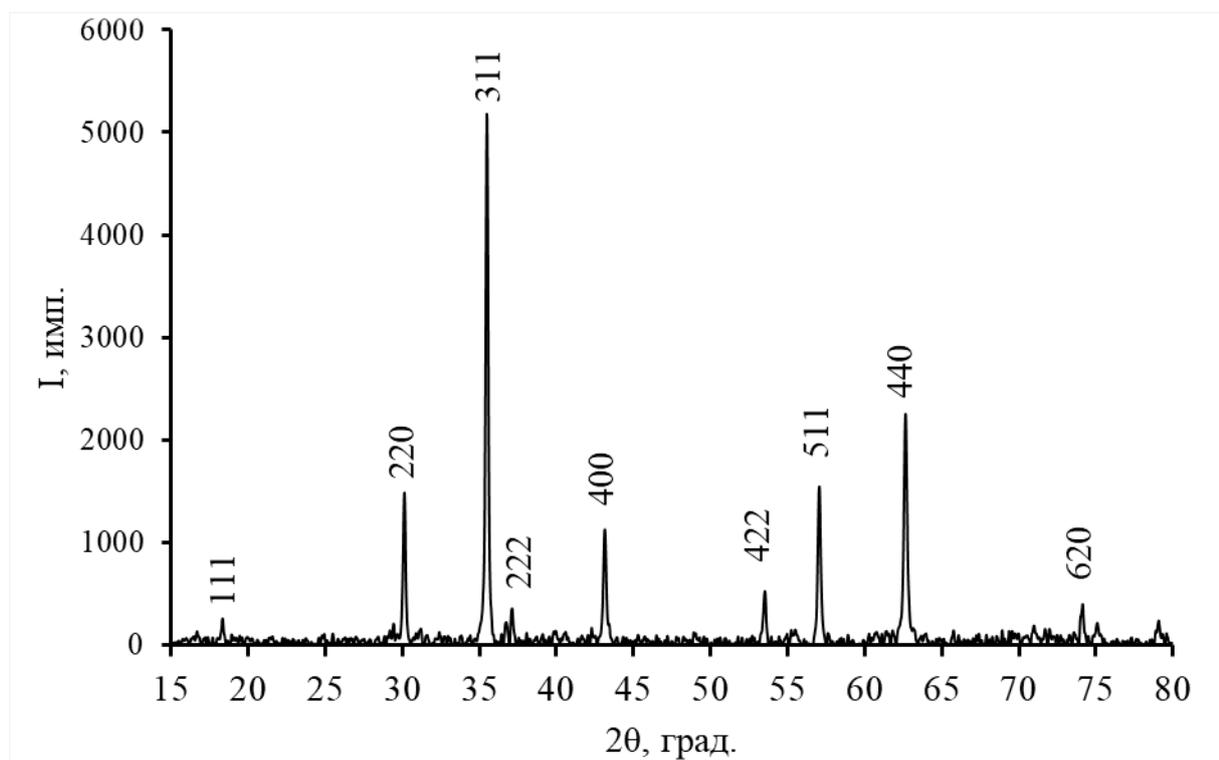


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного цитратным методом порошка $CoFe_2O_4$

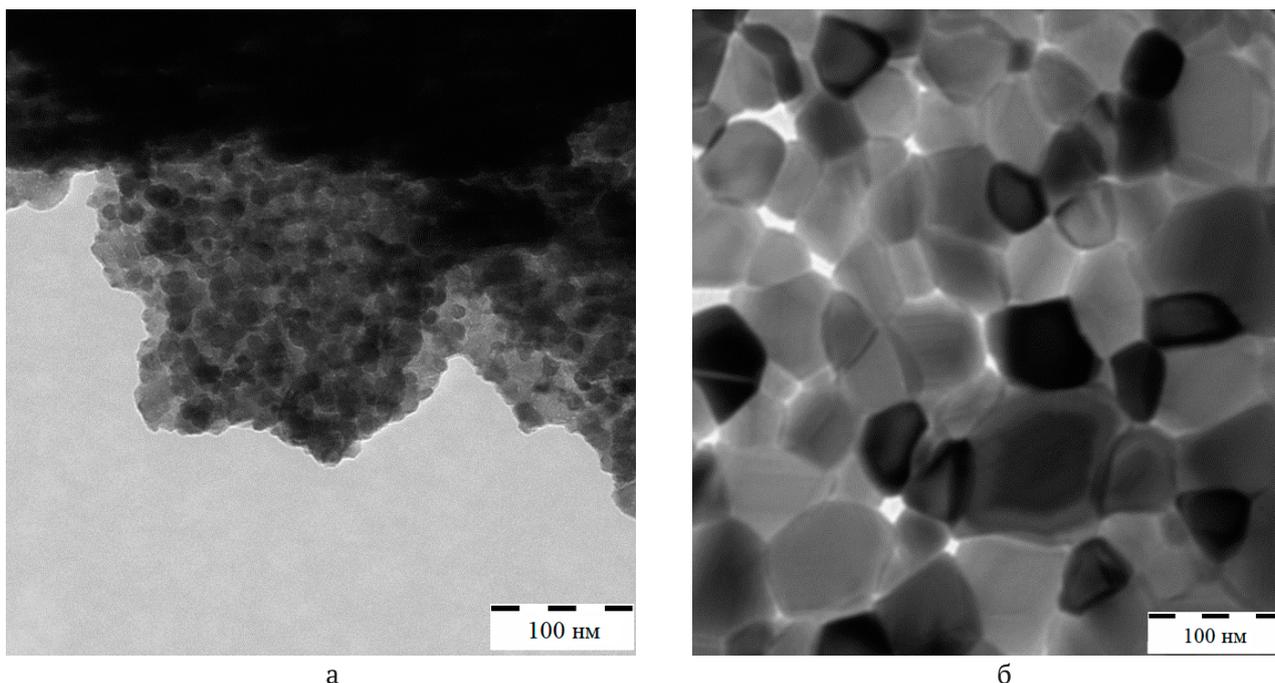


Рис. 2. ПЭМ изображения образца CoFe_2O_4 до (а) и после ультразвукового диспергирования (б)

Таблица 1. Результаты энергодисперсионного анализа нанопорошка шпинели

Элемент	Весовой %	Атомный %
O	27.45	56.82
Fe	47.40	28.73
Co	25.15	14.44

быть связано с особенностями метода синтеза. Дополнительное ультразвуковое диспергирование нанопорошка в ультразвуковой ванне ВУ-09-«Я-ФП»-0 в течение 20 мин позволяет снизить степень агломерации, так что на ПЭМ изображении представляется возможным выделить отдельные наночастицы и оценить их форму и размер (рис. 2б). Образец CoFe_2O_4 представлен наночастицами неправильной округлой формы, некоторые частицы имеют огранку. Преобладающее число частиц имеет размер в диапазоне от 50–90 нм, средний размер частиц составляет порядка 70 нм. Расчетные данные значений ОКР по данным РФА в целом коррелируют с результатами ПЭМ.

Экспериментально установлено, что синтезированный цитратным методом нанопорошок кобальтовой шпинели является эффективным гетерогенным катализатором фентоноподобных реакций. Окислительная деструкция ДНФ под воздействием УФ излучения в присутствии катализатора CoFe_2O_4 протекает более интенсивно, чем в его отсутствие (рис. 3а). Так, концент-

рация ДНФ при каталитическом окислении через 2.5 часа после начала реакции уменьшается в 5 раз. В отсутствие катализатора после 2.5 часов реакции концентрация динитрофенола уменьшается только в 1.4 раза. Для комбинации окислителя H_2O_2 с УФ излучением степень деструкции ДНФ составляет 29 %, тогда как введение в систему наноразмерного катализатора разложения пероксида водорода увеличивает степень деструкции до 80 %.

Кинетические кривые окислительной деструкции ДНФ по форме соответствуют псевдопервому порядку реакции. Оценка константы скорости проводилась путем линеаризации кинетических зависимостей в логарифмических координатах (рис. 3б). Константа скорости окислительной деструкции ДНФ в присутствии CoFe_2O_4 при УФ облучении составила 0.102 мин^{-1} , а в отсутствие катализатора на порядок меньше – 0.0019 мин^{-1} . Значение константы скорости окисления динитрофенола сопоставимо со значениями в [19], полученными для более кислой среды ($\text{pH} \leq 3$) и исходной концентрации ДНФ в 8 раз меньше, нежели в данной работе. В [10] рассчитанная константа скорости фотодеструкции красителя метиленового синего в присутствии наноразмерного MgFe_2O_4 составляет 0.0117 мин^{-1} при УФ-облучении двумя Хе-дуговыми лампами мощностью 35 Вт каждая в течение двух часов. В [20] константа скорости фоторазложения этого же красителя с участием CoFe_2O_4 как катали-

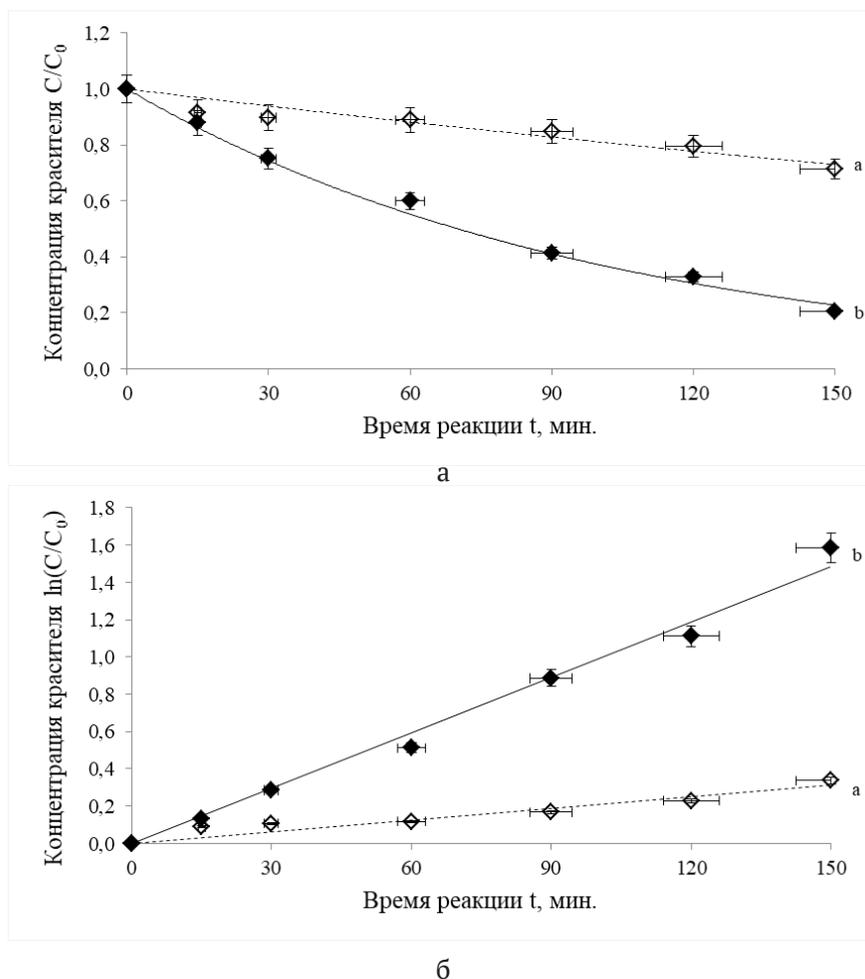


Рис. 3. Изменение концентрации ДНФ при воздействии УФ-облучения в координатах C/C_0 (а) и $\ln(C/C_0)$ (б) (а – без катализатора, б – в присутствии катализатора CoFe_2O_4)

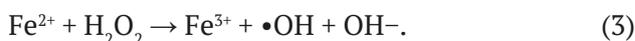
затора и H_2O_2 как окислителя при дневном освещении, но в значительно более кислой среде ($\text{pH} = 2.5$), составляет 0.078 мин^{-1} . Разложение же красителя Родаминовый 6 в присутствии CoFe_2O_4 в темноте при $\text{pH} = 2$ [21] протекает гораздо медленнее (константа скорости равна 0.0041 мин^{-1}), что позволяет сделать вывод о том, что pH реакционной среды, тип и мощность освещения являются одними из основных определяющих скорость реакции факторов.

При протекании реакции при естественном освещении каталитический эффект CoFe_2O_4 выражен весьма слабо. Степень деструкции ДНФ составляет всего 14 %, хотя необходимо отметить, что в отсутствие катализатора окислительная деструкция 2,4-динитрофенола практически не осуществляется (степень деструкции 0.13 %).

Основными параметрами, влияющими на протекание гетерогенного катализа по типу Фентона, выступают концентрация и доступ-

ность активных центров катализатора, pH , концентрация H_2O_2 , исходное содержание органических поллютантов и сопутствующих ионов. Для классического гомогенного Фентон-процесса оптимальным является значение pH от 2.8 до 3.5 [22]. При большем pH ионы Fe^{2+} окисляются, образуя комплексные гидроксо соединения, и снижается окислительная активность H_2O_2 .

Механизм окислительной деструкции в гетерогенных фентоноподобных реакциях заключается в образовании сильных окислителей ($\text{OH}\cdot$) в процессе обратимого перехода из Fe^{2+} в Fe^{3+} под действием света. В [23] показано, что тетраэдрические центры Fe^{3+} обладают электроноакцепторными свойствами, а образующиеся ионы Fe^{2+} являются активными центрами фентоноподобных процессов:



В случае кобальтовой шпинели и для иона кобальта (+2) осуществляется реакция с образова-

нием гидроксил-радикалов, что подтверждается и данными [24]:



Ион Fe^{3+} способен к регенерации в Fe^{2+} (особенно при УФ облучении) с образованием дополнительного количества гидроксильных и пергидроксильных радикалов, которые участвуют в окислении ДНФ, что и повышает степень деструкции до 80 % по сравнению с дневным освещением:



Видимо, в нашем случае при дневном освещении значение $\text{pH} = 4.4$ и высокая исходная концентрация ДНФ определяют достаточно низкую степень деструкции поллютанта.

Серия экспериментов по окислению ДНФ в комбинации $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{УФ}$ и в присутствии CoFe_2O_4 при УФ облучении без пероксида водорода как окислителя однозначно показала, что в первом случае деструкция ДНФ идет преимущественно за счет образования сильных окислителей при каталитическом разложении H_2O_2 . Отсутствие окислителя выявило слабую сорбционную способность кобальтовой шпинели в отношении ДНФ, концентрация токсиканта уменьшается всего на 5 % (рис. 4). В этих условиях Fe^{3+} можно рассматривать как возможный окислитель динитрофенола, однако полученные данные позволяют сделать вывод о незначительности этого вклада в суммарный процесс.

Уменьшение концентрации ДНФ за счет сорбции составляет порядка 5 % (рис. 4б), что коррелирует с рассчитанной очень малой сорб-

ционной емкостью феррита кобальта, и, возможно, связано с сильной агломерированностью нанопорошка CoFe_2O_4 . Необходимо заметить, что невысокая площадь удельной поверхности характерна и для кобальтовой шпинели, синтезированной методом соосаждения [25]. Сорбционная емкость CoFe_2O_4 достигает максимального значения (всего 0.2 мкмоль/г) за 15 мин (рис. 4, вставка), а затем практически не изменяется. Из этого следует вывод о незначительном вкладе сорбции в общий процесс деструкции ДНФ в присутствии наноразмерного катализатора CoFe_2O_4 в фентоноподобном процессе.

Таким образом, проведенная оценка каталитической активности наноразмерной кобальтовой шпинели в реакциях окислительной деструкции 2,4-динитрофенола позволяет рассматривать CoFe_2O_4 в качестве основы для создания гетерогенных катализаторов Фентона, в том числе, и композитных.

4. Заключение

Методом цитратного горения синтезирована шпинель CoFe_2O_4 со средним размером частиц порядка 70 нм. Характерной особенностью нанопорошка является сильная агломерация частиц как следствие выбранного метода синтеза. Установлена высокая каталитическая активность нанодисперсного CoFe_2O_4 в фентоноподобных реакциях окислительной деструкции 2,4-динитрофенола при облучении ультрафиолетом $\lambda = 270$ нм в менее кислой среде в сравнении с классическим Фентон-процессом и при значительно большей исходной концентрации поллютанта. Степень деструкции ДНФ без катали-

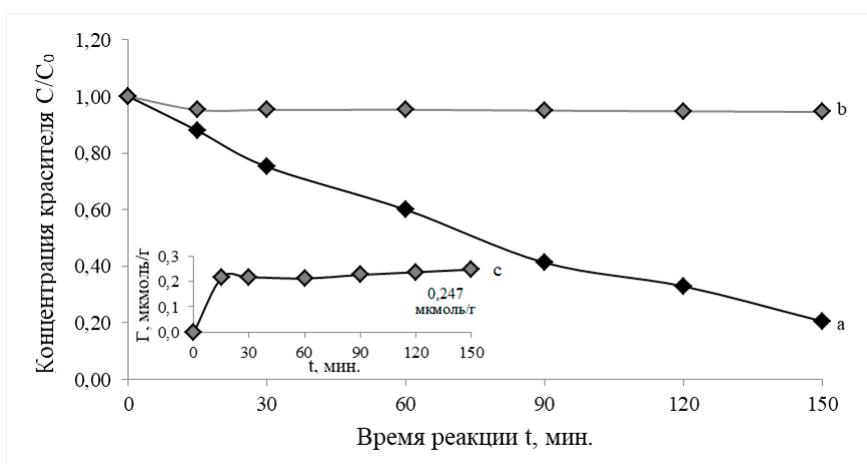


Рис 4. Кривые каталитического окисления (a) и сорбции (b) ДНФ в присутствии CoFe_2O_4 , (c) – сорбционная емкость образца

затора составляет 14 %, в присутствии наноразмерного катализатора CoFe_2O_4 – 80 %.

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. Ting Li Zhu F., Liang W., ... Guan J. Simultaneous removal of p-nitrophenol and Cr(VI) using biochar supported green synthetic nano zero valent iron-copper: Mechanistic insights and toxicity evaluation. *Process Safety and Environmental Protection*. 2022;146: 629–640. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.09.049>
2. Зеленская Е. А., Чернышев В. М., Шабельская Н. П., Сулима С. И., Сулима Е. В., Семченко В. В., Власенко А. И. Изучение каталитической активности оксидов переходных элементов в реакции разложения пероксида водорода. *Фундаментальные исследования*. 2016;4: 261–265. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=vvvjhh>
3. Артемьянов А. П., Земскова Л. А., Иванов В. В. Каталитическое жидкофазное окисление фенола в водных средах с использованием катализатора углеродное волокно/(железо, оксид железа). *Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология*. 2017;60(8): 88–95. <https://doi.org/10.6060/tcct.2017608.5582>
4. Иванцова Н. А., Матвеева А. А., Тимашева Н. А. Каталитическое окисление красителя метиленового синего кислородом воздуха в присутствии железной стружки и пероксида водорода *Экологическая химия*. 2012;21(2): 81–85. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22266544>
5. Чечерина А. Ю., Стоянова А. Д., Конькова Т. В. Применение физико-химических методов для очистки сточных вод, содержащих органический краситель и глину таганского месторождения. *Успехи в химии и химической технологии*. 2021;35(6): 122–124. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47194891>
6. Petrova E., Kotsikau D., Pankov V., Fahmi A. Influence of Synthesis Methods on Structural and Magnetic Characteristics of Mg–Zn–Ferrite Nanopowders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019;473: 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.128>
7. Somnath S., Indu S., Kotnala R. K., ... Kumar G. Structural magnetic and mössbauer studies of Nd-doped Mg–Mn ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;444: 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.017>
8. Rao K. S., Nayakulu S. V. R., Varma M. C., Choudary G. S. V. R. K., Rao K. H. Controlled phase evolution and the occurrence of single domain CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by PVA assisted sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018;451(1): 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.069>
9. Mittova I. Ya., Perov N. S., Tomina E. V., Pan'kov V. V., Sladkoptsev B. V. Multiferroic nanocrystals and diluted magnetic semiconductors as a base for designing magnetic materials. *Inorganic Materials*. 2021;57(13): 22–48. <https://doi.org/10.1134/S0020168521130033>
10. Лебедев Л. А., Теневич М. И., Попков В. И. Влияние режима растворного горения на структуру, морфологию и размерно-чувствительные фотокаталитические свойства нанопорошков MgFe_2O_4 . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 496–503. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10645>
11. Rehman F., Sayed M., Khan J. A., ... Khattak R. Degradation of crystal violet dye by Fenton and Photo-fenton oxidation processes. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*. 2018;232(12): 1771–1786. <https://doi.org/10.1515/zpch-2017-1099>
12. Oliveira T. P., Rodrigues S. F., Marques G. N., ... Oliveira M. M. Synthesis, characterization, and photocatalytic investigation of CuFe_2O_4 for the degradation of dyes under visible light. *Catalysts*. 2022;12(6): 623. <https://doi.org/10.3390/catal12060623>
13. Томина, Е. В. Куркин Н. А., Конкина Д. А. Наноразмерный катализатор ZnFe_2O_4 для очистки сточных вод от красителей окислительной деструкцией. *Экология и промышленность России*. 2022;26(5): 17–21. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2022-5-17-21>
14. Chandrasekaran S., Bowen C., Zhang P., Li Z., Yuan Q., Ren X. Spinel photocatalysts for environmental remediation, hydrogen generation, CO_2 reduction and photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(24): 11078–11104. <https://doi.org/10.1039/c8ta03669a>
15. Vinuthna C. H., Kadiyala C. B., Chandra S. C., Ravinder D. Magnetic and antimicrobial properties of cobalt-zinc ferrite nanoparticles synthesized by citrate-gel method. *Applied Ceramic Technology*. 2019;16(5): 1944–1953 <https://doi.org/10.1111/ijac.13276>
16. Томина Е. В., Куркин Н. А., Дорошенко А. В. Синтез наноразмерного феррита кобальта и его каталитические свойства в фентоноподобных процессах *Неорганические материалы*. 2022;58(7);

727–732. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22070132>

17. JCPDC PCPDFWIN: A windows retrieval/display program for accessing the ICDD PDF – 2 Data base, International Centre for Diffraction Data, 1997.

18. Brandon D., Kaplan U. *Microstructure of materials. Research and control methods*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd; 1999. 384 p.

19. Roshanfekar R. L., Farshi G. B., Irani, M., Sa-degh S. M., Haririan, I. Comparison study of phenol degradation using cobalt ferrite nanoparticles synthesized by hydrothermal and microwave methods. *Desalination and Water Treatment*. 2015;56(12): 3393–3402. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.977960>

20. Sharma R. Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferrites (MFe_2O_4) by incorporating different cations (M = Cu, Zn, Ni and Co) in the structure. *RSC Advances*. 2015;5: 6006–6018. <https://doi.org/10.1039/C4RA13692F>

21. Samoila, P., Cojocaru, C., Mahu, E., Ignat, M., Harabagiu, V. Boosting catalytic wet-peroxide-oxidation performances of cobalt ferrite by doping with lanthanides for organic pollutants degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(1): 104961. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104961>

22. Соловьёва А.А., Немченко М.Н., Лебедева О.Е. Каталитическое окисление динитрофенолов пероксидом водорода в присутствии ионов железа(II) и (III). *Бутлеровские сообщения*. 2006;9(5): 27–32. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12965471>

23. Tatarchuk T., Shyichuk A., Trawczyńska I., Yaremii I., Pędziwiatr A. T., Kurzydło P., Bogacz B. F., Gargula R. Spinel cobalt(II) ferrite-chromites as catalysts for H_2O_2 decomposition: Synthesis, morphology, cation distribution and antistructure model of active centers formation. *Ceramics International*. 2020;46: 27517–27530. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.243>

24. Ying G., Weihuang Z., Jiawu L., Ping L., Jianfeng Zh., Tinglin H., Kaiqiang L. Mesoporous sulfur-doped CoFe_2O_4 as a new Fenton catalyst for the highly efficient pollutants removal. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021;295: 120273. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120273>

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

Информация об авторах

Томина Елена Викторовна, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>

tomina-e-v@yandex.ru

Во Куанг Май, к. х. н., доцент, Факультет естественных наук, Университет Сайгона (Хошимин, Вьетнам).

voquangmai@sgu.edu.vn

Куркин Николай Андреевич, аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0468-8207>

kurkin.nik@yandex.ru

Дорошенко Алёна Владимировна, бакалавр кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7487-5078>

al.doroschencko2016@yandex.ru

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

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

tienna@hcmue.edu.vn

Синельников Александр Алексеевич, к. ф.-м. н, директор Центра коллективного пользования научным оборудованием (Воронеж, Российская Федерация).

rnileme@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-0549-4615>

Поступила в редакцию 02.03.2023; одобрена после рецензирования 28.03.2023; принята к публикации 15.04.2023; опубликована онлайн 25.06.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.12.012+ 546.831

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11106>

Фазовые диаграммы систем диоксида циркония с оксидами иттрия и скандия

П. П. Федоров✉, Е. В. Чернова

*Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация*

Аннотация

Проанализированы литературные данные по исследованию фазовых равновесий в системах диоксида циркония с оксидами иттрия и скандия. Приведены вероятные схемы низкотемпературных фазовых равновесий в системах $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Sc_2O_3$ с учетом третьего закона термодинамики.

Табулированы координаты невариантных превращений в этих системах. Признаком неравновесных состояний является наблюдение бездиффузионных процессов упорядочения твердых растворов. Методом модифицированной криоскопии рассчитаны коэффициенты распределения оксидов скандия и иттрия при кристаллизации расплава ZrO_2 .

Обсуждены возможности существования набора упорядоченных фаз в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ и размытого фазового перехода в кубической модификации диоксида циркония.

Ключевые слова: оксид циркония, оксид иттрия, оксид скандия, твердые растворы, упорядочение, фазовые диаграммы, коэффициенты распределения

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

Для цитирования: Федоров П. П., Чернова Е. В. Фазовые диаграммы систем диоксида циркония с оксидами иттрия и скандия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 257–267. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11106>

For citation: P. P. Fedorov, E. V. Chernova. Phase diagrams of zirconium dioxide systems with yttrium and scandium oxides. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 257–267. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11106>

✉ Федоров Павел Павлович, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

© Федоров П. П., Чернова Е. В., 2023



1. Введение

Фазовые диаграммы являются физико-химической основой синтеза функциональных материалов. Кроме того они позволяют прогнозировать поведение материала в условиях эксплуатации. Твердые растворы оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) R_2O_3 в высокотемпературных кубических модификациях диоксида циркония $Zr_{1-x}R_xO_{2-0.5x}$ являются одними из самых тугоплавких оксидов с температурой плавления выше 2700 °С [1, 2]. Материалы на их основе находят широкое применение в виде ювелирных кристаллов (фианиты) [3, 4], тугоплавкой и коррозионно-стойкой керамики [5–9]. Высокая анионная проводимость этих твердых растворов сочетается с низкой теплопроводностью [10]. Эти обстоятельства обуславливают применение соответствующих материалов в электрохимических устройствах (топливные элементы, кислородные сенсоры) [11–13], а также в качестве термобарьерных покрытий [14, 15]. Материалы на основе диоксида циркония являются основой ядерного топлива с инертной матрицей [16].

Исследованию фазовых равновесий в системах $ZrO_2-R_2O_3$ посвящено огромное количество работ, однако результат не может вызывать удовлетворения. Эти системы изучались различными группами исследователей. Сводка данных приведена в работах [17, 18]. Полученные результаты для разных РЗЭ плохо стыкуются друг с другом. Трудности связаны как с высокими температурами плавления, так и с очень большими промежутками времени, требуемыми для достижения равновесия в низкотемпературной области [19–22]. Низкотемпературными мы, как и предыдущих работах, будем называть области фазовых диаграмм, где время, требуемое для установления равновесия, превышает год. Кубические твердые растворы $Zr_{1-x}R_xO_{2-0.5x}$ очевидно термодинамически неустойчивы при невысоких температурах. Однако ничтожно малые коэффициенты диффузии катионов [23] предотвращают распад твердых растворов, что делает соответствующие материалы устойчивыми неопределенно долгое время при температурах, близких к комнатной. Недостаточность отжига, использованных в ряде работ, была продемонстрирована исследователями из Tokyo Institute of Technology [24, 25]. В частности, оказалось, что температура эвтектичного распада твердого раствора на основе среднетемпературной тетрагональной модификации в системе $ZrO_2-Er_2O_3$, опре-

деленная в работе [26], была занижена примерно на 500 °С [24].

Синтез образцов в гидротермальных условиях, конечно, резко ускоряет процессы фазообразования в тугоплавких оксидных системах [2, 27]. Однако при этом возникают дополнительные проблемы, связанные, в частности, с загрязнением образцов ионами гидроксила, искажающими картину фазовых равновесий [28]. Кроме того, образующиеся нанокристаллы промежуточных фаз зачастую «застревают» в метастабильных состояниях [29–30].

Целью данной работы является критический анализ имеющихся данных по исследованию фазовых равновесий в ключевых системах $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Sc_2O_3$ и построение предполагаемых фазовых диаграмм с экстраполяцией до абсолютного нуля температуры в соответствии с третьим законом термодинамики.

2. Методика анализа

В данной работе применена методология, использованная нами ранее в работах [31–33]. Согласно следствию из третьего закона термодинамики при стремлении температуры к абсолютному нулю в квазиравновесных процессах должны исчезать все фазы переменного состава посредством распада или стягивания составов к стехиометрическим [20, 34]. При этом кривые предельной растворимости должны иметь вертикальные касательные при приближении к абсолютному нулю температуры [33]. Вторым важным термодинамическим условием является так называемое правило Юм-Розери, согласно которому при появлении упорядоченной фазы с узкой областью гомогенности область существования соседней неупорядоченной фазы должна резко сужаться [35].

Соответствующий подход с использованием экстраполяции наиболее надежных экспериментальных данных при изучении фазовых равновесий позволяет, проводя экстраполяцию фазовых полей в область низких температур, получать информацию для тех областей фазовых диаграмм, где эксперимент, направленный на реализацию равновесных состояний, сильно затруднен или попросту невозможен. Ранее нами таким образом была намечена схема фазовых равновесий в системе $ZrO_2-Er_2O_3$ [22].

Альтернативной методикой является термодинамическое компьютерное моделирование фазовых равновесий. Построение термодинамических моделей изучаемых систем – иде-

альная цель, к которой надо стремиться [36–38]. Однако здесь имеются проблемы, связанные, в том числе, с определением термодинамических свойств фаз переменного состава и с выбором достоверных экспериментальных данных для их обработки [39–42]. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$ проведено в работах [43–46]. Результаты существенно расходятся.

3. Результаты

3.1. Система $ZrO_2 - Y_2O_3$

Система $ZrO_2 - Y_2O_3$ является классической и модельной. Она изучалась различными группами исследователей [17, 18, 47]. Равновесия твердое-жидкое исследовали Rouanet [48], Noguchi и др. [49], Лопато и др. [50]. Наиболее детальные исследования фазовых равновесий в твердом состоянии проведены в работах Pascual и Duran [51] и Stubican и др. [52], с продолжительностью отжига до 8 месяцев. Эти работы дали довольно близкие между собой результаты.

За основу взяты данные работы Pascual и Duran, см. рис. 1а. В этой работе образцы отжигали 3 часа при 2000 °С, 10 часов при 1800 °С и 385 часов при 1450 °С, что выглядит приемлемо [22]. Однако очевидно, что использован-

ные в этой работе 8 месяцев для отжига при 800 °С совершенно недостаточны. Скорректированная картина фазовых равновесий представлена на рис. 1б. При этом на рисунок нанесены обозначения фазового состава образцов, отожженных и закаленных в работе Pascual и Duran (полученные символы отвечают двухфазным образцам).

В системе образуются обширные области гетеровалентных твердых растворов на основе высокотемпературной модификации ZrO_2 со структурой флюорита (фаза F, пр. группа $Fm\bar{3}m$) и низкотемпературной кубической модификации Y_2O_3 (фаза С, тип биксбиита, пр. группа $Ia\bar{3}$). Хотя тип биксбиита является производным от типа флюорита с упорядоченным расположением вакансий [53], наличие двухфазной области F+C на фазовой диаграмме было надежно зафиксировано еще Duwes и др. [36].

Растворение оксида иттрия в высокотемпературной модификации ZrO_2 стабилизирует структуру флюорита, и на кривой ликвидуса имеет место максимум. Точка максимума на кривых плавления твердого раствора является неинвариантной, и в ней кривые ликвидуса и солидуса смыкаются при наличии общей горизонтальной касательной. При изображении фазовых равнове-

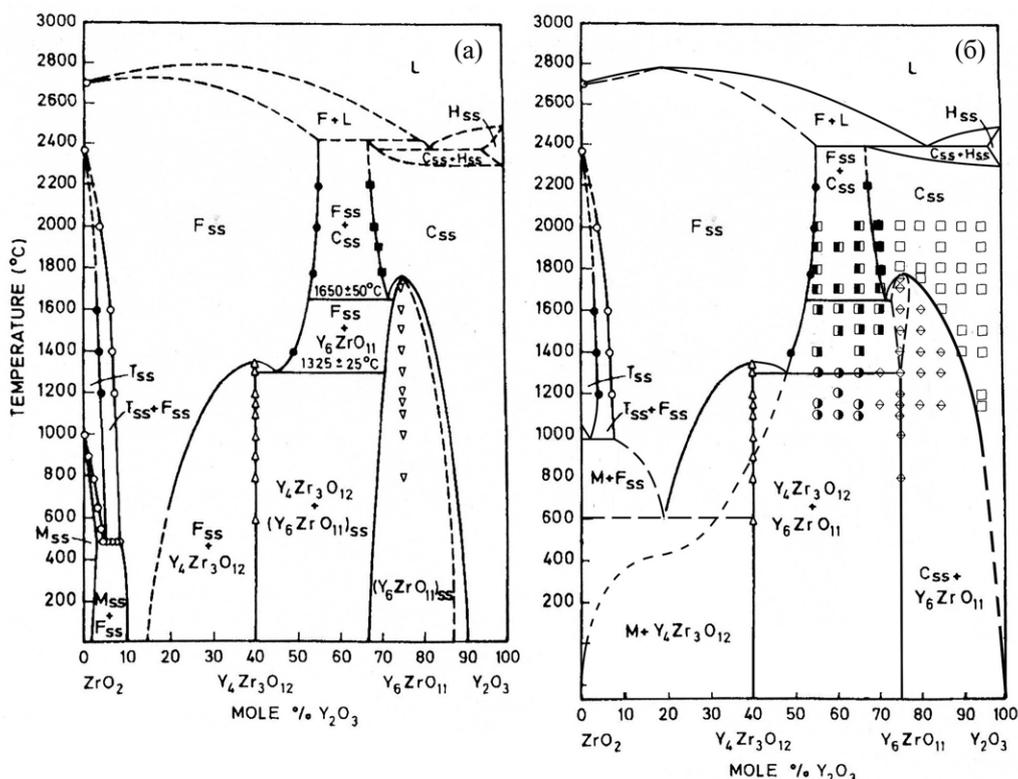


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $ZrO_2 - Y_2O_3$ по данным [51] (а) и ее корректировка с учетом требований третьего начала термодинамики (б)

сий в этой области Pascual and Duran допустили досадную ошибку, которая исправлена на рис. 16. Ход кривой ликвидуса в этой системе определялся с использованием солнечной печи в работах [48–50], см. рис. 2. При построении рис. 16 нами использованы данные Шевченко и др. [50].

При большой концентрации оксида иттрия расплав и три твердых фазы F, С и Н (твердый раствор на основе высокотемпературной модификации Y_2O_3) должны давать два трехфазных равновесия, отображающихся горизонтальными отрезками на фазовой диаграмме. Экспериментально температуры этих равновесий не разрешаются, а компьютерное моделирование [43–46] дает разницу в температурах в пределах 10–25 градусов. Таким образом, эта система при нормальном давлении находится в окрестности точки бифуркации типа A_1II [54], отвечающей равновесию четырех конденсированных фаз.

При понижении температуры твердые растворы на основе фаз F и С претерпевают упорядочение с выделением фаз $Y_4Zr_3O_{12}$ и Y_6ZrO_{11} (идеализированный состав) соответственно. Данные работ [51] и [52] очень хорошо (± 10 °C) согласуются по температуре фазового перехода $F \leftrightarrow Y_4Zr_3O_{12}$. Проведенная нами корректировка в области высоких концентраций оксида иттрия включает существенное уменьшение области гомогенности упорядоченной фазы, которая при понижении температуры должна стягиваться к своему идеальному составу Y_6ZrO_{11} , а также положение кривой распада твердого раствора на основе кубической модификации оксида иттрия, которая должна приходить в точку чистого компонента при $T \rightarrow 0$ К.

По-видимому, наблюдение широкой области упорядоченной фазы “ Y_6ZrO_{11} ” при отсутст-

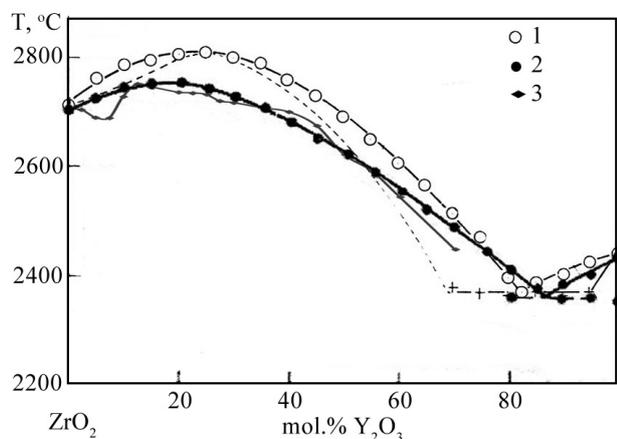


Рис. 2. Ликвидус системы $ZrO_2-Y_2O_3$. 1 – данные [48], 2 – данные [50], 3 – данные [49]

вии двухфазной области с фазой С вызвано тем, что упорядочение в этой системе при экспериментальном исследовании [51] происходило по неравновесному бездиффузионному механизму, не требующему преодоления потенциального барьера на зарождение новой фазы в объеме старой. Аналогичное явление, как показал проведенный анализ, наблюдалось при низкотемпературном упорядочении в системе Ni–Pt [33], а также в системах $HfO_2-R_2O_3$ (переходы флюорит–пирохлор) [22].

Область малых концентраций оксида иттрия (распад тетрагональной фазы – твердого раствора на основе среднетемпературной модификации ZrO_2) скорректирована по аналогии с данными Yashima и др. [24], которые при исследовании равновесий в аналогичной системе $ZrO_2-Er_2O_3$ отжигали образцы при 1690 °C на протяжении 48 часов и 8 месяцев при 1315 °C. При этом температура эвтектоидного распада тетрагональной фазы поднята нами на несколько сотен градусов °C по сравнению с вариантами фазовой диаграммы, представленными в работах [51, 52]).

Пунктиром обозначено метастабильное продолжение кривой предельной концентрации этого твердого раствора (кривая сольвуса фазы F). Эта кривая должна приходить в начало координат, причем имея в этой точке вертикальную касательную. Выполнение этого условия возможно только при наличии точки перегиба на кривой сольвуса (в данном случае – на метастабильной части этой кривой). Заметим, что эвтектоид, отвечающий распаду флюоритовой фазы, должен лежать выше кривой метастабильного сольвуса. Соответственно температура эвтектоидного распада кубического твердого раствора, предположительно, намечена при 600 ± 100 °C. Это значительно выше, чем принимается во всех работах по фазовым равновесиям в этой системе, как экспериментальным, так и расчетным.

Таким образом, предложенный вариант фазовой диаграммы системы $ZrO_2-Y_2O_3$ (рис. 16) характеризуется следующими невариантными равновесиями, представленными в табл. 1.

3.2. Система $ZrO_2-Sc_2O_3$

Фазовые равновесия в системе $ZrO_2-Sc_2O_3$ изучались в многочисленных работах [55–66]. На рис. 3 представлена ориентировочная фазовая диаграмма системы $ZrO_2-Sc_2O_3$, построенная по данным Спиридонова и др. [57], Шевченко и др. [60–62] и Фуджимори и др. [65, 66] с экстраполяцией до 0 К. Координаты невариантных точек

Таблица 1. Нонвариантные равновесия в системе ZrO_2 - Y_2O_3

Наименование	Равновесие фаз	Состав, мол. % Y_2O_3	Температура, °C	Температура, K
Дистектика (максимум на кривой плавления твердого раствора)	$L \leftrightarrow F$	20±2	2750±25	3023
Бифуркация типа A_1II	$L+F+C+H$	–	2360±50	2633
Дистектоид	$F \leftrightarrow Y_4Zr_3O_{12}$	40	1380±10	1653
Дистектоид	$C \leftrightarrow Y_6ZrO_{11}$	75	1750±50	2023
Эвтектоид	$T \leftrightarrow M + F$	3±1	950±25	1223
Эвтектоид	$F \leftrightarrow Y_4Zr_3O_{12} + M$	18±3	600±100	873
Эвтектоид	$F \leftrightarrow Y_4Zr_3O_{12} + Y_6ZrO_{11}$	45±3	1350±25	1623
Эвтектоид	$C \leftrightarrow Y_6ZrO_{11} + F$	68±2	1650±50	1923

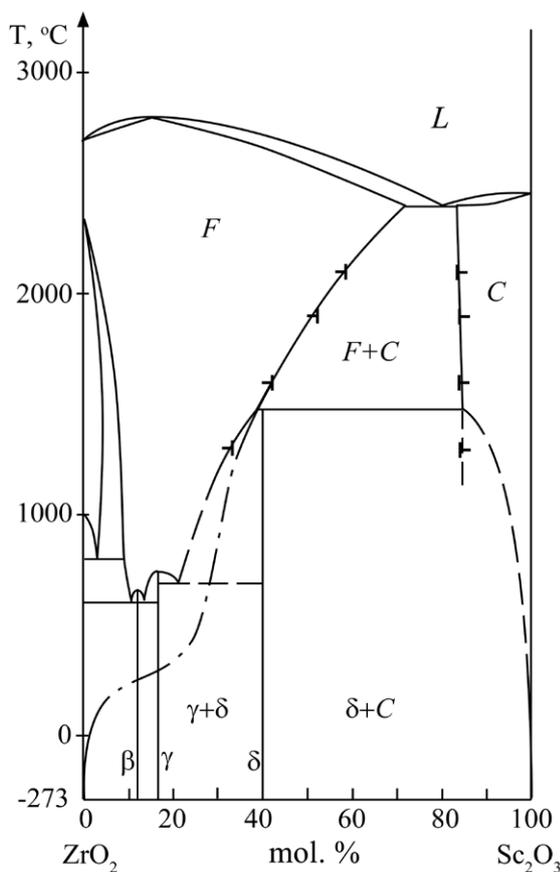


Рис. 3. Сводная фазовая диаграмма системы ZrO_2 - Sc_2O_3

суммированы в табл. 2. В системе образуются широкие области твердых растворов на основе оксида скандия (тип биксбиита, фаза C) и кубической высокотемпературной модификации оксида циркония (фаза F). На кривых плавления флюоритового твердого раствора образуется максимум. Сравнение кривых ликвидуса, полученных в работах [58, 60], представлено на рис. 4.

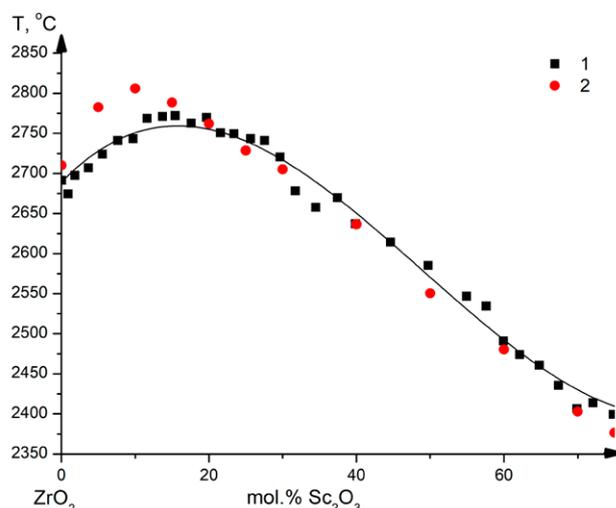


Рис. 4. Ликвидус системы ZrO_2 - Sc_2O_3 . 1 – данные [60], 2 – данные [58]

При понижении температуры флюоритовый твердый раствор (фаза F) претерпевает упорядочение с выделением упорядоченных фаз, которым первоначально были приписаны обозначения β , γ и δ и составы $Zr_7Sc_2O_{17}$, $Zr_5Sc_2O_{15}$ и $Zr_3Sc_4O_{12}$ (фазой α называли кубический твердый раствор, фазу F). Расшифровка кристаллических структур [67–69] позволила уточнить состав фазы β : $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$. Соединение $Zr_3Sc_4O_{12}$ описано как редкий минерал, найденный в метеорите [70]. Оно изоструктурно соответствующей иттриевой фазе, и образует с ней непрерывный твердый раствор [63].

Низкотемпературные фазы β , γ и δ характеризуются тригональным искажением решетки флюорита вследствие упорядоченного расположения анионных вакансий [61]. Дифференциация катионов по кристаллографическим пози-

Таблица 2. Нонвариантные равновесия в системе ZrO_2 – Sc_2O_3

Наименование	Равновесие фаз	Состав, мол % Sc_2O_3	Температура, °C	Температура, К
Дистектика (максимум на кривой плавления твердого раствора)	$L \leftrightarrow F$	15±5	2800±50	3073
Эвтектика	$L \leftrightarrow F + C$	78±2	2400±50	2673
Дистектоид	$F \leftrightarrow \beta$		650±50	923
Дистектоид	$F \leftrightarrow \gamma$		750±50	1023
Перитектоид	$F + C \leftrightarrow \delta$	40±2	1550±100	1733
Эвтектоид	$T \leftrightarrow M + F$	3±1	800±100	1073
Эвтектоид	$F \leftrightarrow M + \beta$	11±1	600±50	873
Эвтектоид	$F \leftrightarrow \beta + \gamma$	13±1	600±50	873
Эвтектоид	$F \leftrightarrow \beta + \delta$	21±2	700±50	973

циям практически не реализуется вследствие замороженной диффузии [55], хотя она является энергетически выгодной [69]. Температура перехода фазы β в неупорядоченное состояние (фаза F) близка по данным работ [57, 60–62, 65–66], и составляет 650 ± 50 °C. Указанные в литературе температуры разупорядочения фаз γ и δ сильно отличаются. Это может быть связано с незакаливаемостью высокотемпературной разупорядоченной кубической фазы при охлаждении [57]. При построении рис. 4 отдано предпочтение данным Зырина и др. [61]. В частности, для перехода $\alpha \leftrightarrow \gamma$ Спиридонов и др. [57] и Ruh и др. [59] сообщали температуру ~ 1100 °C. Одна и та же группа исследователей сообщала температуру разупорядочения фазы γ , равную 1480 °C [61] и 1650 °C [62]. Эта область фазовой диаграммы системы ZrO_2 – Sc_2O_3 требует дальнейших исследований.

Заметим, что продолжение линии предельной концентрации кубического твердого раствора (кривая сольвуса фазы F) к нулю координат (ZrO_2) при условии наличия вертикальной асимптоты невозможно без предположения о наличии точки перегиба на метастабильном продолжении этой кривой.

3.3. Коэффициенты распределения

Аккуратное измерение кривой ликвидуса твердых растворов позволяет рассчитать методом модифицированной криоскопии коэффициенты распределения примесного компонента при кристаллизации матрицы из расплава. Ранее такие расчеты проведены для ряда систем ZrO_2 – R_2O_3 [71]. Основой метода модифицированной криоскопии является предельное уравнение Вант-Гоффа:

$$m = [RT_0^2/\Delta H](k-1), \quad (1)$$

где ΔH и T_0 [K] – теплота и температура плавления матрицы, R – универсальная газовая постоянная, k – коэффициент распределения примеси, m – тангенс наклона ликвидуса. Это уравнение справедливо при бесконечном разбавлении.

В методе модифицированной криоскопии величину m определяют не из прецизионных измерений малых величин температурной депрессии при введении малых концентраций примеси, а путем аппроксимации кривых ликвидуса в широком интервале концентраций с последующим дифференцированием аналитических выражений [72, 73].

Ранее таким методом обработаны данные работ [48, 49] по кривой ликвидуса фазы F в системе ZrO_2 – Y_2O_3 и работы [60] для системы ZrO_2 – Sc_2O_3 . В этой работе таким образом обработаны данные Шевченко и др. [50] по системе ZrO_2 – Y_2O_3 и Sekiya и др. [58] по системе ZrO_2 – Sc_2O_3 . Точки кривых ликвидуса в широком концентрационном интервале обрабатывали методом наименьших квадратов в виде полинома 3 порядка. При этом температура плавления ZrO_2 (2710 °C) фиксировалась путем придания этой точке десятикратного веса. Первичные данные получены оцифровкой графика, приведенного в работе [58].

Данные для систем ZrO_2 – Y_2O_3 [50] и ZrO_2 – Sc_2O_3 [58] хорошо описываются полиномами третьего порядка с коэффициентами корреляции 0.999 и 0.980, соответственно. Путем дифференцирования полученных уравнений для $x = 0$ получены значения тангенса наклона ликвидуса (депрессии) при бесконечно малом содержании примеси $m = (\partial T/\partial x)_{x=0}$, а именно 594 и 1005 град/моль соответственно. Отсюда по уравнению (1) с использованием величины для энтальпии плавления ZrO_2 $\Delta H = 16.40$ ккал/моль [74] получаем значения коэффициентов распределе-

ния Y_2O_3 и Sc_2O_3 при кристаллизации расплава ZrO_2 . Полученная величина $k_Y = 1.55$ хорошо согласуется с расчетной величиной, полученной по данным Noguchi и др. [49], но резко расходится со значением, получающимся из данных Rouanet [48], см. [22]. Рассчитанная величина $k_{Sc} = 1.93$ существенно отличается от величины $k_{Sc} = 2.87$, рассчитанной по данным Шевченко и др. [22]. Расхождения определяются сложностью проведения экспериментов при температурах выше 2700 °C, см. рис. 2 и 4.

4. Обсуждение результатов

Обширные области твердых растворов, образующихся в системах $ZrO_2-R_2O_3$, являются яркими примерами так называемой сильной нестехиометрии (grossly nonstoichiometry [55]). Максимумы на кривых плавления этих твердых растворов являются характерным признаком гетеровалентного изоморфизма с переменным числом атомов в элементарной ячейке и коррелируют с высокой ионной проводимостью и низкой теплопроводностью [9, 75, 76].

Образование таких твердых растворов характеризуется накоплением дефектов, связанных с зарядовой компенсацией, и образованием упорядоченных фаз при понижении температуры. Именно этот эффект наблюдается в рассматриваемых системах, причем в данном случае он ослабляется и замазывается из-за низкой катионной диффузии. Отсутствие выраженной дифференциации катионов по кристаллографическим позициям при образовании упорядоченных флюоритоподобных фаз резко отличает оксидные системы от аналогичных фторидных. Можно предполагать, что полное катионное упорядочение изменит термодинамическую стабильность соответствующих фаз и, таким образом, сдвинет температурные границы их существования на фазовых диаграммах $ZrO_2-R_2O_3$.

По-видимому, наблюдаемая картина упорядочения (образование только двух флюоритоподобных фаз $Y_4Zr_3O_{12}$ и Y_6ZrO_{11} в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ и трех упорядоченных фаз в системе $ZrO_2-Sc_2O_3$) не полна. Для сравнения можно обратиться к модельной системе $CeO_2-Ce_2O_3$, где набор упорядоченных фаз гораздо богаче [77]. В частности, можно ожидать, что в иттриевой системе образуются такие же упорядоченные фазы, как и в скандиевой, и отсутствие фаз типа β и γ в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ связано только с кинетическими затруднениями [62]. Кроме того, можно ожидать

и существование фазы $Y_5Zr_2O_{11.5}$, изоструктурной эрбиевому аналогу [78].

Заметим, что все термодинамические модели для системы $ZrO_2-Y_2O_3$ предусматривают наличие только одной упорядоченной фазы $Y_4Zr_3O_{12}$, что существенно ограничивает их надежность. При этом температура эвтектоидного распада кубической фазы в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ различается по данным разных моделей на сотни градусов [43–46], а в работе [46] вообще опускается ниже абсолютного нуля, что противоречит третьему закону термодинамики. Построенная нами (рис. 1б) диаграмма ближе всего к термодинамической модели Дегтярева и Воронина [43].

Обращают на себя внимание точки перегиба на экстраполированных кривых сольвуса фаз F. Такие точки характерны для всех бинарных систем с гетеровалентными твердыми растворами на основе соединений со структурой флюорита [79], что связано с размытыми фазовыми переходами у флюоритовых матриц [80, 81]. В частности, такое поведение линии сольвуса имеет место в системе UO_2-UO_3 [82], причем наличие размытого фазового перехода в диоксиде урана обсуждается [80, 83–85]. Таким образом, результаты низкотемпературной экстраполяции кривых сольвуса как в анализируемых системах, так и соответствующих кривых в других системах с участием оксидов циркония и гафния [22], заставляют предположить наличие размытого фазового перехода в кубических модификациях ZrO_2 и HfO_2 . Для оксидов циркония и гафния указания на его существование нам не известны. Условная оценка ориентировочной температуры этого перехода (поскольку этот переход размыт, и строго говоря вообще не является фазовым переходом в термодинамическом смысле) по соотношению $T \sim (0.7-0.8)T_{пл}[K]$ дает величину 1680–2100 °C, т. е. ниже температуры полиморфного превращения между кубической тетрагональной модификациями ZrO_2 (2170 °C [2]). Таким образом, по-видимому, все твердые растворы флюоритовой структуры, образующиеся в системах с участием диоксида циркония, представляют собой твердые растворы в разупорядоченной исходной форме ZrO_2 . Это создает дополнительные сложности для построения соответствующих термодинамических моделей.

На многочисленных опубликованных «фазовых диаграммах» систем $(Zr,Hf)O_2-R_2O_3$ при температурах ниже 1300 °C вместо равновесных фазовых областей изображены замороженные состояния. Реальное поведение материалов в этих системах при охлаждении определяется в

основном не равновесными фазовыми превращениями, а бездиффузионными фазовыми переходами. Соответственно на фазовых диаграммах в некоторых случаях двухфазные области вырождаются, и вместо них присутствуют линии фазовых превращений мартенситного типа.

Скандиевый твердый раствор оптимальной концентрации термодинамически устойчив при температуре выше 700 °С, т. е. соответствующие изделия устойчивы с точки зрения фазового состава неопределенно долго, если их эксплуатировать при этой температуре, не понижая ее.

5. Заключение

Фазовые равновесия при низких температурах в системах с участием оксидов циркония и гафния относятся к числу нерешенных фундаментальных вопросов. Поскольку при понижении температуры время установления равновесия, контролируемое катионной диффузией, возрастает экспоненциально, исследование низкотемпературных равновесий – весьма сложная, а зачастую и неразрешимая задача.

Необходимо отметить, что процессы упорядочения в системах с оксидами циркония и гафния изучены очень плохо. Здесь можно ожидать существенных открытий.

Нужны другие способы исследования низкотемпературного фазообразования в обсуждаемых системах. Можно ожидать, что использование солевых расплавов позволит добиться прогресса в решении этого вопроса. Заметим, что солевые расплавы, в отличие от гидротермального синтеза, способствуют формированию не наноразмерных, а микронных порошков, по-видимому, менее склонных к образованию метастабильных равновесий.

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. Sabbarao E. C. Zirconia – an overview. In: *Proc. First Int Conf.: Science and Technology of Zirconia*. Cleveland, Ohio; 1981. p. 1–24.

2. Федоров П. П., Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные*

границы. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>

3. Кузьминов Ю. С., Осико В. В. *Фианиты*. М.: Наука; 2001. 280 с.

4. Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting. In: *Springer Handbook of Crystal Growth*. N.Y.: Springer; 2010. pp. 433–477. https://doi.org/10.1007/978-3-540-74761-1_14

5. Жигачев А. О., Головин Ю. И., Умрихин А. В., ... Дьячек Т. А. *Керамические материалы на основе диоксида циркония* / под редакцией Головина Ю. И. М.: Техносфера; 2018. 357 с.

6. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период 2030 года. *Авиационные материалы и технологии*. 2012;S: 7–17. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18084815>

7. Kelly J. R., Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramics: An overview. *Dental Materials*. 2008;24(3): 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.005>

8. Daou E. E. The zirconia ceramic: strengths and weaknesses. *The Open Dentistry Journal*. 2014;8(1): 33–42. <https://doi.org/10.2174/1874210601408010033>

9. Федоров П. П., Попов П. А. Принцип эквивалентности источников беспорядка и теплопроводность твердых тел. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2013;4(1): 148–159. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18964066>

10. Haering C., Roosen A., Schichl H., Schnoller M. Degradation of the electrical conductivity in stabilized zirconia system. Part. II: Scandia-stabilized zirconia. *Solid State Ionics*. 2005;176(3–4): 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.039>

11. Fergus J. F. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;162: 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.062>

12. Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science*. 2015;72: 141–337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>

13. Borik M. A., Bredikhin S. I., Kulebyakin A. V., ... Tabachkova N. Yu. Melt growth, structure and properties of $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ solid solution crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2016;443: 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.03.004>

14. Clarke D. R., Phillpot S. R. Thermal barrier coatings. *Materials Today*. 2005;8(6): 22–29. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)70934-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)70934-2)

15. Zhang H., Liu Zh., Yang X., Xie H. Interface failure behavior of YSZ thermal barrier coatings during thermal shock. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;779: 686–697. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.311>

16. Degueldre C. Zirconia inert matrix for plutonium utilisation and minor actinides disposition in reactors. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;444-445: 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.203>
17. Andrievskaya E. R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008;28(12): 2363–2388. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
18. Андриевская Е. Р. *Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония, иттрия с оксидами редкоземельных элементов*. Киев: Наукова думка; 2010.
19. Федоров П. П. Определение продолжительности отжига при изучении фазовых равновесий в твердом состоянии бинарных систем. *Журнал неорганической химии*. 1992;37(8): 1891–1894.
20. Федоров П. П. Применение третьего закона термодинамики к фазовым диаграммам. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(11): 1825–1844. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15249597>
21. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Mayakova M. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Low-temperature phase formation in the SrF_2 – LaF_3 system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2021;104(6): 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
22. Федоров П. П., Чернова Е. В. Условия твердофазного синтеза твердых растворов в системах из диоксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 537–544. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10558>
23. Sakka Y., Oishi Y., Ando K. Zr-Hf interdiffusion in polycrystalline Y_2O_3 – $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{O}_2$. *Journal of Materials Science*. 1982;17: 3101–3105. <https://doi.org/10.1007/bf01203471>
24. Yashima M., Ishizawa N., Nama T., Yoshimura M. Stable and metastable phase relationships in the system ZrO_2 – $\text{ErO}_{1.5}$. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(3): 510–513. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04052.x>
25. Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application. *Solid State Ionics*. 1996;86: 1131–1149. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00386-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00386-4)
26. Duran P. The system erbia - zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977;60: 510–513. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb14095.x>
27. Roy R. Aids in hydrothermal experimentation: II, Method of making mixtures for both “dry” and “wet” phase equilibrium studies. *Journal of the American Ceramic Society*. 1956;39(4): 145–146. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1956.tb14180.x>
28. Федоров П. П., Назаркин М. В., Закалюкин Р. М. К вопросу о полиморфизме и морфотропии полуторных оксидов редкоземельных элементов. *Кристаллография*. 2002;47(2): 316–321. <https://doi.org/10.1134/1.1466504>
29. Альмяшева О. В., Смирнов А. В., Федоров Б. А., Томкович М. В., Гусаров В. В. Особенности строения наночастиц переменного состава со структурой типа флюорита, сформированных в гидротермальных условиях на основе систем ZrO_2 – Y_2O_3 и ZrO_2 – Gd_2O_3 . *Журнал общей химии*. 2014;84(5): 711. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21456359>
30. Shuklina A. I., Smirnov A. V., Fedorov V. A., Kirillova S. A., Almjasheva O. V. Structure of nanoparticles in the ZrO_2 – Y_2O_3 system, as obtained under hydrothermal conditions. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020;11(6): 729. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-6-729-738>
31. Федоров П. П., Волков С. Н. Фазовая диаграмма системы Au–Cu. *Журнал неорганической химии*. 2016;61(6): 809–812. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16060064>
32. Федоров П. П., Шубин Ю. В., Чернова Е. В. Фазовая диаграмма системы медь-палладий. *Журнал неорганической химии*. 2021;66(5): 794–797. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21050056>
33. Федоров П. П., Попов А. А., Шубин Ю. В., Чернова Е. В. Фазовая диаграмма системы никель-платина. *Журнал неорганической химии*. 2022;67(12): 1805–1809. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600748>
34. Abriata J. P., Laughlin D. E. The third law of thermodynamics and low temperature phase stability. *Progress in Materials Science*. 2004;49: 367–387. [https://doi.org/10.1016/s0079-6425\(03\)00030-6](https://doi.org/10.1016/s0079-6425(03)00030-6)
35. Юм-Розери В., Рейнор Г. В. *Структура металлов и сплавов*. М.: Металлургия. 1959; 424 с.
36. Гусаров В. В., Семин Е. Г., Суворов С. А. О расчете термодинамических параметров твердых растворов на основе оксидов металлов. *Журнал прикладной химии*. 1980;53(8): 1911–1914.
37. Воронин Г. Ф. Новые возможности некорректных термодинамических расчётов фазовых равновесий. *Журнал физической химии*. 1988;62(4): 1084–1090. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17276024>
38. Суворов С. А., Семин Е. Г., Гусаров В. В. *Фазовые диаграммы и термодинамика оксидных твердых растворов*. Л.: Изд-во Ленинградского университета; 1986. 140 с.
39. Degtyarev S. A., Voronin G. F. Solution of ill-posed problems in thermodynamics of phase equilibria. The ZrO_2 – Y_2O_3 system. *Calphad*. 1988;12(1): 73–82. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(88\)90031-4](https://doi.org/10.1016/0364-5916(88)90031-4)
40. Дегтерёв С. А., Воронин Г. Ф. Решение некорректных задач термодинамики фазовых рав-

- новесий. I Система $ZrO_2-Y_2O_3$. *Журнал физической химии*. 1987;61(3): 611–616.
41. Зайцева И. А., Сколис Ю. Я. Парциальные термодинамические функции оксида иттрия в Cs -растворах системы $ZrO_2-Y_2O_3$. *Журнал физической химии*. 1990;64(1): 251–253.
42. Зайцева И. А., Доброхотова Ж. В. Термодинамические функции оксида циркония во флюоритоподобных растворах системы $ZrO_2-Y_2O_3$. *Неорганические материалы*. 1994;30(7): 955–958.
43. Дегтярев С. А., Воронин Г. Ф. Расчет фазовой диаграммы в системе $ZrO_2-Y_2O_3$. *Журнал физической химии*. 1987;61(3): 617–622.
44. Du Y., Jin Z., Huang P. Thermodynamic assessment of the $ZrO_2-YO_{1.5}$ system. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74: 1569–1577. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07142.x>
45. Jacobson N. S., Liu Z.-K., Kaufman L., Zhang F. Thermodynamic modeling of $YO_{1.5}-ZrO_2$ system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004;87: 1559–1566. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.01559.x>
46. Chen M., Hallstedt B., Gauckler L. J. Thermodynamic modeling of the $ZrO_2-YO_{1.5}$ system. *Solid State Ionics*. 2004;170: 255–274. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.017>
47. Duwez P., Brown F.H., Odell F. The zirconia-yttria system. *Journal of the Electrochemical Society*. 1951;98(9): 356–362. <https://doi.org/10.1149/1.2778219>
48. Rouanet A. Contribution a l'etude des systems zircon-oxides des lanthanides au voisinage de la fusion. *Revue Internationale Des Hautes Temperatures et Des Refractaires*. 1971;8: 161–180.
49. Noguchi T., Mizuno M., Yamada T. The liquidus curve of the $ZrO_2-Y_2O_3$ system as measured by a solar furnace. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1970;43: 2614–2616. <https://doi.org/10.1246/bcsj.43.2614>
50. Шевченко А. В., Ткаченко В. Д., Лопато Л. М., Рубан А. К., Пасичный В. В. Методика определения температур фазовых переходов с использованием солнечного нагрева. *Порошковая металлургия*. 1986;25(1): 91–95.
51. Pascual C., Duran P. Subsolidus Phase Equilibria and ordering in the system $ZrO_2-Y_2O_3$. *Journal of the American Ceramic Society*. 1983;66: 23–28. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb09961.x>
52. Stubican V. S., Corman G. S., Hellmann J. R., Sent G. Phase relationships in some ZrO_2 system. In: *Advanced in Ceramics*. N. Clausen, A. Ruhle, A. Heuer (eds.). Columbus: American Ceramic Soc Inc; 1984;12: 96–106.
53. Gaboriaud R. J., Paumier F., Lacroix B. Disorder-order phase transformation in a fluorite-related oxide film: in situ diffraction and modeling of the residual stress effects. *Thin Solid Films*. 2016;601: 84–88. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.08.030>
54. Федоров П. П. Трансформации фазовых $T-x$ диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. I. Равновесие четырех фаз. *Журнал физической химии*. 1999;73(9): 1545–1550.
55. Thornber M. R., Bevan D. J. M., Graham J. Mixed oxides of the type MO_2 fluorite- M_2O_3 . III crystal structures of the intermediate phases $Zr_5Sc_2O_{15}$ and $Zr_3Sc_2O_{12}$. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1968;24(9): 1183–1190. <https://doi.org/10.1107/s0567740868003948>
56. Thornber M. R., Bevan D. J. M., Summerville E. Mixed oxides of the type MO_2 Fluorite- M_2O_3 . V. Phase studies in the systems $ZrO_2-M_2O_3$ ($M = Sc, Yb, Er, Dy$). *Journal of Solid State Chemistry*. 1970;1: 545–553. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90140-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90140-4)
57. Spiridonov F. M., Popova L. N., Popil'skii R. Ya. On the phase relations and electrical conductivity in the system $ZrO_2-Sc_2O_3$. *Journal of Solid State Chemistry*. 1970;2(3): 430–438. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90102-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90102-7)
58. Sekiya T., Yamada T., Hayashi H., Noguchi T. High temperature phase in the $ZrO_2-Sc_2O_3$ system. *Nippon Kagaku Kaishi*. 1974;9: 1629–1636 (in Japan). <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1974.1629>
59. Ruh R., Garrett H. J., Domagala R. F., Patel V. A. The system zirconia-scandia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977;60(9-10): 399–403. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb15521.x>
60. Шевченко А. В., Майстер И. М., Лопато Л. М. Взаимодействие в системах $HfO_2-Sc_2O_3$ и $ZrO_2-Sc_2O_3$ при высоких температурах. *Неорганические Материалы*. 1987;23: 1320–1324.
61. Зырин А. В., Редько В. П., Лопато Л. М., Шевченко А. В., Майстер И. М., Зайцева З. А. Упорядоченные фазы в системах $ZrO_2-Sc_2O_3$ и $HfO_2-Sc_2O_3$. *Неорганические материалы*. 1987;23: 1325–1329.
62. Лопато Л. М., Редько В. П., Герасимюк Г. И., Шевченко А. В. Синтез некоторых цирконатов (гафнатов) РЗЭ. *Порошковая металлургия*. 1990;4: 73–75.
63. Майстер И. М., Лопато Л. М., Зайцева Л. А., Шевченко А. В. Взаимодействие в системе $ZrO_2-Y_2O_3-Sc_2O_3$ при 1300–1900 °С. *Неорганические материалы*. 1991;27(11): 2337–2340.
64. Sheu T.-S., Xu J., Tien T.-Y. Phase relationships in the $ZrO_2-Sc_2O_3$ and $ZrO_2-In_2O_3$ systems. *Journal of the American Ceramic Society*. 1993;76(8): 2027–2032. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb08328.x>
65. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Structural changes of scandia-doped zirconia solid solutions: Rietveld analysis and Raman scattering. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;81(11): 2885–2893. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02710.x>

66. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. β -cubic phase transition of scandia-doped zirconia solid solution: Calorimetry, X-ray diffraction, and Raman scattering. *Journal of Applied Physics*. 2002;91: 6493–6498. <https://doi.org/10.1063/1.1471576>
67. Rossell H. J. Crystal structure of some fluorite-related M_2O_{12} compounds. *Journal of Solid State Chemistry*. 1976;19(2): 103–111. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90156-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90156-0)
68. Wurst K., Schweda E., Bevan D. J. M., Mohyla J., Wallwork K. S., Hofmann M. Single-crystal structure determination of $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$. *Solid State Sciences*. 2003;5: 1491–1497. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2003.09.008>
69. Meyer S., Schweda E., Meta N. J. M., Boysen H., Hoelzel M., Bredow T. Neutron powder diffraction study and DFT calculations of the structure of $Zr_{10}Sc_4O_{26}$. *Zeitschrift für Kristallographie*. 2009;224: 539–543. <https://doi.org/10.1524/zkri.2009.1218>
70. Ma C., Beckett J. R., Rossman G. R. Allendeite ($Sc_4Zr_3O_{12}$) and hexamolybdenum (Mo, Ru, Fe), two new minerals from an ultrarefractory inclusion from the Allende meteorite. *American Mineralogist*. 2014;99(4): 654–666. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4667>
71. Федоров П. П., Чернова Е. В. Коэффициенты распределения оксидов редкоземельных элементов при кристаллизации расплава диоксида циркония. *Неорганические материалы*. 2021;57(9): 949–953. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21090086>
72. Федоров П. П., Туркина Т. М., Лямина О. И., Тарасова Е. В., Зибров И. П., Соболев Б. П. Расчет коэффициентов распределения примеси из кривых ликвидуса бинарных систем MF_2 – RF_3 . *Высокочистые вещества*. 1990;6: 67–72.
73. Иванов С. П., Бучинская И. И., Федоров П. П. Коэффициенты распределения примесей во фториде кадмия. *Неорганические материалы*. 2000;36(4): 484–488. <https://doi.org/10.1007/BF02758088>
74. Chase M. W., Davies C. A., Downey J. R., McDonald R. A., Syverud A. N., Valenzuela E. A. JANAF thermochemical tables. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1982;11(3): 695–940. <https://doi.org/10.1063/1.555666>
75. Федоров П. П., Соболев Б. П. Об условиях образования максимумов на кривых плавления твердых растворов в солевых системах. *Журнал неорганической химии*. 1979;24(4): 1038–1040.
76. Fedorov P. P. Heterovalent isomorphism and solid solutions with a variable number of ions in the unit cell. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2000;45: S268–S291.
77. Zinkevich M., Djurovic D., Aldinger F. Thermodynamic modeling of the cerium-oxygen system. *Solid State Ionics*. 2006;177: 989–1001. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.044>
78. Pascual C., Duran P. Phase equilibria and ordering in the erbia-zirconia system. *Journal of Materials Science*. 1981;16: 3067–3076. <https://doi.org/10.1007/bf00540314>
79. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Mayakova M. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Low-temperature phase formation in the SrF_2 – LaF_3 system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2021;104(6): 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
80. Bredig M. A. The order-disorder (λ) transition in UO_2 and other solids of the fluorite type of structure. *Colloq. Inter. CNRS*. 1972;205: 183–197.
81. Fossati P. C. M., Chartier A., Boule A. Structural aspects of the superionic transition in AX_2 compounds with the fluorite structure. *Frontiers in Chemistry*. 2021;9: N723507. <http://doi.org/10.3389/fchem.2021.723507>
82. Hoekstra H. R., Siegel S., Gallagher X. The uranium-oxygen system at high pressure. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1970;32: 3237–3248. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80206-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80206-8)
83. Cooper M. W. D., Murphy S. T., Rushton M. J. D., Grimes R. W. Thermophysical properties and oxygen transport in the $(U_xPu_{1-x})O_2$ lattice. *Journal of Nuclear Materials*. 2015;461: 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.024>
84. Annamareddy A., Eapen J. Disordering and dynamic self-organization in stoichiometric UO_2 at high temperatures. *Journal of Nuclear Materials*. 2017;463: 132–141. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.10.042>
85. Annamareddy A., Eapen J. Low dimensional string-like relaxation underpins superionic conduction in fluorites and related structures. *Scientific Reports*. 2017;7: 44149. <https://doi.org/10.1038/srep44149>

Информация об авторах

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, гл. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>
ppfedorov@yandex.ru

Чернова Елена Владимировна, м. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7401-5019>
e-chernova@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.03.2023; одобрена после рецензирования 18.04.2023; принята к публикации 15.05.2023; опубликована онлайн 25.06.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.183.12:547.466:621.359.7

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11107>

Органическое отравление анионообменной и биполярной мембран при разделении аминокислоты и сахарозы методом электродиализа

А. Ю. Харина , О. Е. Чарушина, Т. В. Елисеева

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

Аннотация

Исследовано поведение анионообменной мембраны МА-41 и биполярной мембраны МБ-2 во времени в ходе электродиализа раствора, содержащего тирозин и сахарозу. Установлены изменения вольт-амперных, транспортных, а также структурных характеристик ионообменных мембран. Исследование эволюции характеристик мембран при длительном контакте с растворами, содержащими ароматическую аминокислоту и дисахарид, направлено на углубление понимания и поиск решений проблемы органического отравления мембран, осложняющего электромембранное разделение компонентов раствора микробиологического синтеза аминокислот.

Обнаружено, что потоки тирозина и сахарозы через мембрану МА-41, измеренные после ее работы при электродиализе в течение 50 часов, достигают больших значений, чем в первые часы эксплуатации после установления стационарного состояния в системе. Однако отмечено, что последующее более длительное использование приводит к снижению потоков компонентов через мембрану МА-41, явно выраженному в интенсивном токовом режиме.

Такое снижение массопереноса, а также обнаруженное увеличение падения напряжения на мембранах МБ-2, МА-41 и уменьшение достигаемых значений эффективного числа переноса ионов OH^- для мембраны МА-41 связаны с явлением органического отравления, подтверждаемого выявленными структурными изменениями ионообменного материала, которые становятся значимыми после длительного контакта (более 60 часов) со смешанным раствором тирозина и сахарозы и связаны с накоплением аминокислоты и продукта ее окисления – 3,4-дигидроксибензилаланина в фазе мембраны, а также с уменьшением содержания сахарозы, сорбированной мембраной.

Ключевые слова: электродиализ, разделение, ионообменная мембрана, тирозин, сахароза, органическое отравление

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №22-29-01480.

ИК-спектры образцов мембран получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

URL: <http://ckp.vsu.ru>.

Для цитирования: Харина А. Ю., Чарушина О. Е., Елисеева Т. В. Органическое отравление анионообменной и биполярной мембран при разделении аминокислоты и сахарозы методом электродиализа. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 268–276. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11107>

For citation: Kharina A. Yu., Charushina O. E., Eliseeva T. V. Organic fouling of anion-exchange and bipolar membranes during the separation of amino acid and sucrose by electrodialysis. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 268–276. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11107>

 Харина Анастасия Юрьевна, e-mail: aukharina@gmail.com

© Харина А. Ю., Чарушина О. Е., Елисеева Т. В., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Аминокислоты широко востребованы в виде чистых соединений в пищевой, медицинской, фармацевтической промышленности и биотехнологии. Они находят применение в качестве пищевых добавок, таких как приправы и ароматизаторы, в качестве кормовых добавок для стимулирования роста и в качестве фармацевтических препаратов для лечения различных заболеваний. Спрос на аминокислоты продолжает расти. В настоящее время L-аминокислоты производятся путем ферментации микроорганизмами, при этом последующая обработка и извлечение из ферментационных бульонов часто сложны и неэффективны [1, 2].

Для извлечения аминокислот перспективны мембранные технологии. Возможности их внедрения во многом определяются широким рядом используемых материалов для изготовления мембран с требуемыми свойствами, а также различными способами управления параметрами протекания мембранных процессов. Электромембранные технологии используют ионообменные мембраны и градиент электрического потенциала в качестве движущей силы массопереноса заряженных частиц, они имеют такие важные преимущества, как возможность разделения компонентов с разными зарядами, безреагентность, экологичность, относительно невысокая стоимость [3–5]. Электродиализ с ионообменными мембранами позволяет осуществить разделение электролитов и неэлектролитов, обессоливание и концентрирование растворов электролитов. Данный метод часто используют в пищевой промышленности для деионизации различных полупродуктов и продуктов питания, а также для деминерализации сточных, морских и солоноватых вод, опреснения экстракта табачных листьев, извлечения молочной кислоты и аминокислот из сока травяного силоса и др. [6–12]. Электродиализ с биполярными мембранами применяют для получения кислот и оснований из солей, проведения других химических превращений, отделения электролитов от неэлектролитов, для раскисления некоторых продуктов питания, разделения смесей органических и неорганических кислот, в производстве высококачественной воды [13–15]. В отдельных работах рассматривается выделение аминокислот и изоляция их от примесей, оставшихся после синтеза, – минеральных солей, а также углеводов [16–19].

Ионообменные мембраны относятся к ряду современных типов материалов и имеют широкий спектр областей применения [20–23]. Для эффективного использования биполярных и монополярных мембран с целью извлечения аминокислот из растворов необходимо иметь представления об изменениях структурных, транспортных и вольт-амперных характеристик данных полимерных материалов, поскольку при контакте ионообменных мембран с органическими веществами возможно протекание побочных нежелательных процессов.

При длительном применении ионообменных материалов в растворах аминокислот и ряда других органических веществ электромембранные процессы могут быть осложнены явлением органического отравления, проявляющимся в изменении электрохимических, транспортных и структурных характеристик мембран [24–26], также возможно биологическое отравление [27].

В настоящее время недостаток данных о характеристиках ионообменных мембран, контактировавших с растворами ароматических аминокислот, свидетельствует об актуальности исследования их свойств при длительном использовании в электромембранной системе.

На основании этого целью настоящего исследования стала оценка изменений вольт-амперных, транспортных и структурных характеристик анионообменной и биполярной мембран при продолжительном электродиализе раствора ароматической аминокислоты (тирозина) и дисахарида (сахарозы).

2. Экспериментальная часть

Изучение изменений вольт-амперных и транспортных характеристик ионообменных мембран проведено при длительном электродиализе модельных растворов ароматической аминокислоты тирозина (Сигма-Алдрич, Берлингтон, США) ($C = 0.0025$ М) и сахарозы (Сигма-Алдрич, Берлингтон, США) ($C = 0.02$ М) в семисекционном лабораторном аппарате (рис. 1) в течение 60 часов. В работе использовался L-оптический изомер тирозина – аминокислота, которая в структуре содержит парагидрокси-фенилметильный боковой радикал. Некоторые физико-химические свойства тирозина приведены в табл. 1.

Камера 4 электродиализатора образована анионообменной и биполярной мембраной. При этом биполярная мембрана обращена анионооб-

Эффективное число переноса ионов гидроксила определяли по уравнению (2) [22]:

$$T = z \cdot F \cdot j \cdot i^{-1}, \quad (2)$$

где T – эффективное число переноса; F – постоянная Фарадея, Кл·моль⁻¹; z – заряд иона; i – плотность тока, А·см⁻²; j – поток ионов OH⁻, моль·см⁻²·с⁻¹.

Определение рН исследуемых растворов осуществлялось с помощью электронного рН-метра И-160МИ с предварительной калибровкой по буферным растворам (рН = 1.65, рН = 9.18). Значение рН растворов, подаваемых в камеру 4, находилось в пределах 5.5–5.9, что близко к изоэлектрической точке тирозина.

Методом ИК-спектроскопии исследованы структурные изменения ионообменных мембран, контактировавших с растворами, содержащим ароматическую аминокислоту. Предварительно образцы мембран высушивали при 50 °С, измельчали и прессовали с КВг в таблетки в соотношении 1 к 100. Спектры получены на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70, Bruker Optik GmbH (Германия).

3. Результаты и обсуждение

Для оценки влияния взаимодействий ароматической аминокислоты, сахарозы и ионообменного материала под действием градиента электрического потенциала исследовано изменение транспортных характеристик мембраны МА-41 при длительном электродиализе с биполярной

мембраной раствора, содержащего тирозин и сахарозу (рис. 2а, б). На рис. 2 приведены зависимости потоков компонентов через мембрану МА-41 от плотности тока для «свежей» мембраны после установления стационарного состояния, а также для образцов мембран через 50 и 60 часов их работы без промывки.

На начальном участке полученных зависимостей наблюдается монотонное увеличение потоков тирозина с ростом плотности тока, после чего при плотности тока $i = 1.0–2.3$ мА·см⁻² обнаруживается наличие «плато», затем массоперенос аминокислоты снова растет в более интенсивном токовом режиме (рис. 2а). Отсутствие снижения потоков через МА-41 в области действия барьерного эффекта, наблюдаемого в системе с чередующимися монополярными мембранами, обусловлено интенсивной генерацией биполярной мембраной ионов водорода и гидроксила, приводящей к превращению биполярных ионов тирозина в анионы в камере 4 уже при малых токах. В интенсивном токовом режиме выявляется увеличение угла наклона рассматриваемых зависимостей $J - i$, что связано с ростом вклада электроконвекции и усилением действия эффекта облегченной электромиграции [34, 35]. Наблюдается небольшое увеличение потока дисахарида с ростом плотности тока (рис. 2б), так как сахароза является слабым электролитом, имеющим константу кислотной диссоциации порядка 10^{-13} [30].

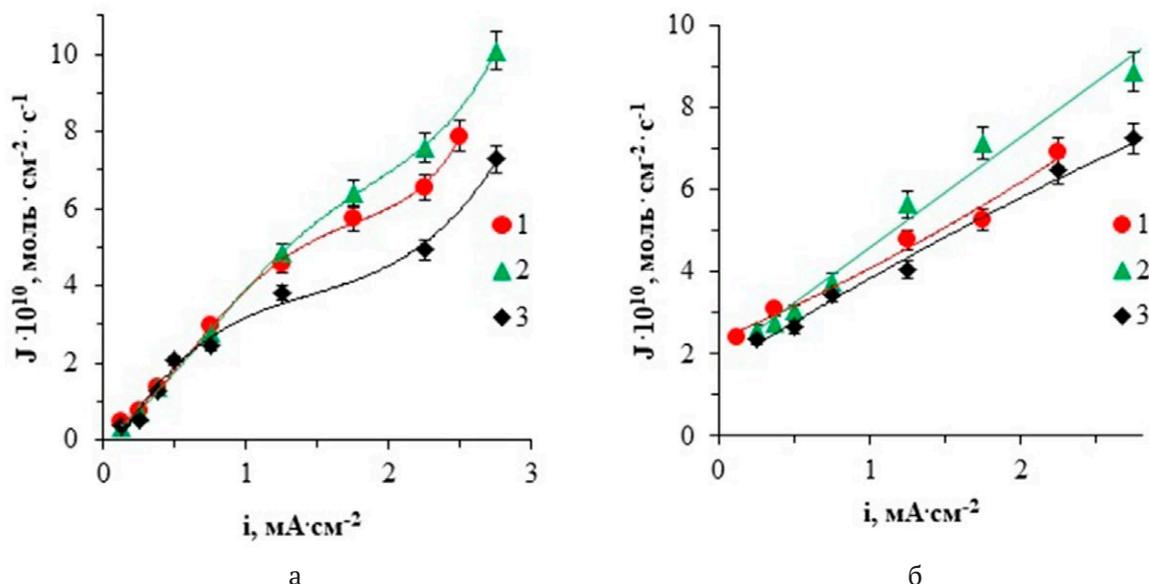


Рис. 2. Зависимость потоков Tyr (а) и Suc (б) через мембрану МА-41 от плотности тока при электродиализе раствора Tyr + Suc: 1 – мембрана после установления стационарного состояния («свежая» мембрана), 2 – мембрана через 50 часов работы, 3 – мембрана через 60 часов работы

Из данных зависимостей видно, что потоки тирозина и сахарозы через анионообменную мембрану, отработавшую в течение 50 часов, достигают больших значений по сравнению со «свежим» образцом (рис. 2а, б). Мембрана «разрабатывается» под влиянием массопереноса достаточно крупных гидратированных органических веществ, изменяется ее пористость, появляются поры большего радиуса по сравнению с неработавшей мембраной [36].

Однако затем при последующем использовании мембран в интенсивном токовом режиме потоки данных компонентов через МА-41 снижаются. Зависимости потока аминокислоты через мембрану МА-41 от времени процесса электродиализа при разных значениях плотности тока представлены на рис. 3. Очевидно, что в интенсивном токовом режиме начало снижения потока тирозина через мембрану, длительно эксплуатируемую в растворе, содержащем аминокислоту и дисахарид, происходит после 50 часов работы.

Это может быть обусловлено постепенным органическим отравлением ионообменных мембран, контактировавших с раствором тирозина и сахарозы при электродиализе.

В настоящей работе также зарегистрированы изменения вольт-амперных характеристик ионообменных мембран при длительном электродиализе раствора Тур + Суc. Зафиксировано увеличение падения напряжения после работы более 50 часов как для мембраны МА-41, так и для

МБ-2. ВАХ мембраны МБ-2 для разного времени эксплуатации приведены на рис. 4а. Изменения могут быть обусловлены экранированием функциональных групп исследуемых мембран молекулами аминокислоты и сахарозы, блокирующими поры мембраны, затрудняющими протекающие реакции диссоциации воды ввиду снижения каталитической активности функциональных групп мембран по отношению к реакции диссоциации воды. Данный факт для анионообменной мембраны МА-41 при ее длительном

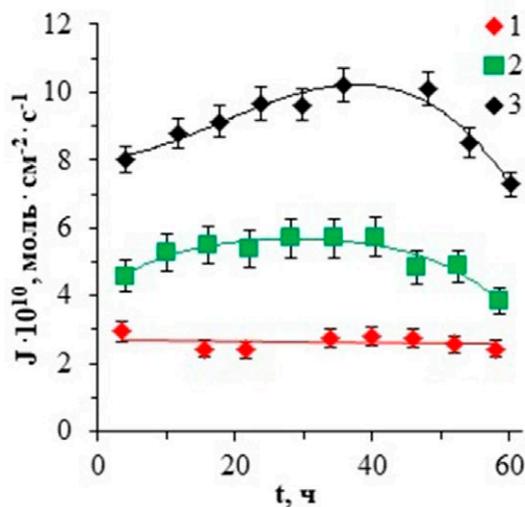


Рис. 3. Зависимость потоков Тур через мембрану МА-41 от времени при электродиализе раствора Тур + Суc: 1 – при 0.75 mA·cm⁻², 2 – 1.25 mA·cm⁻², 3 – 2.75 mA·cm⁻²

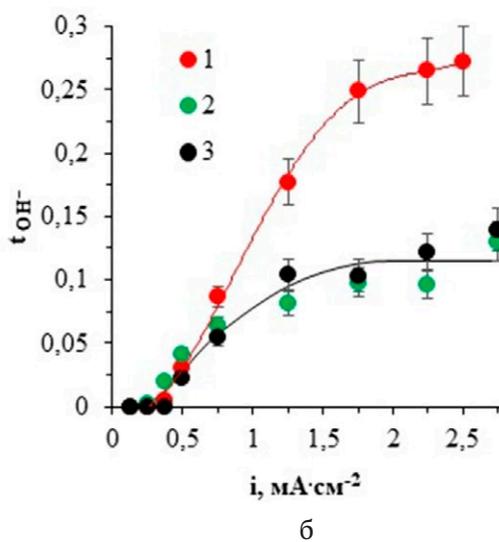
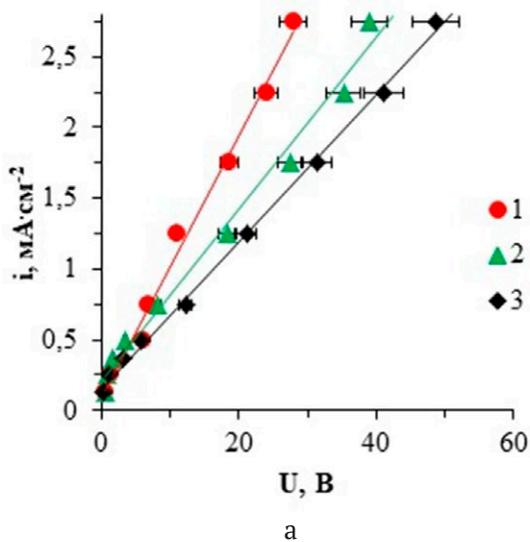


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики мембраны МБ-2 (а) и зависимость эффективного числа переноса ионов ОН⁻ для мембраны МА-41 от плотности тока (б) при длительном электродиализе раствора Тур + Суc: 1 – «свежая» мембрана, 2 – мембрана через 50 часов работы; 3 – мембрана через 60 часов работы

использовании в ходе электродиализа подтверждается снижением эффективного числа переноса ионов гидроксила (рис. 4б).

На ВАХ мембраны МБ-2 (рис. 4а) не наблюдается наличия трех классических участков, характерных для монополярной мембраны МА-41 [22]. Это связано с тем, что при протекании даже малого тока через биполярную мембрану на внутренней границе, разделяющей катионообменную и анионообменную части, диссоциируют молекулы воды.

Кроме того, зафиксировано изменение общего напряжения на ячейке при длительном электродиализе без промывки (регенерации) ионообменных мембран. С увеличением времени контакта мембран с раствором, содержащим ароматическую аминокислоту и углевод, общее напряжение в системе возрастает при одном и том же значении силы тока.

На рис. 5 приведены зарегистрированные зависимости рН раствора камеры 4 от времени эксплуатации мембран. Из полученных результатов видно, что после 50 часов эксплуатации мембран без регенерации выявляется достижение меньших значений рН раствора камеры 4. Это обусловлено снижением генерации ионов гидроксила мембраной МБ-2 во времени и указывает на отравление анионообменного слоя биполярной мембраны.

В настоящей работе обнаружено, что изменение транспортных и вольт-амперных характеристик мембран сопровождается изменением

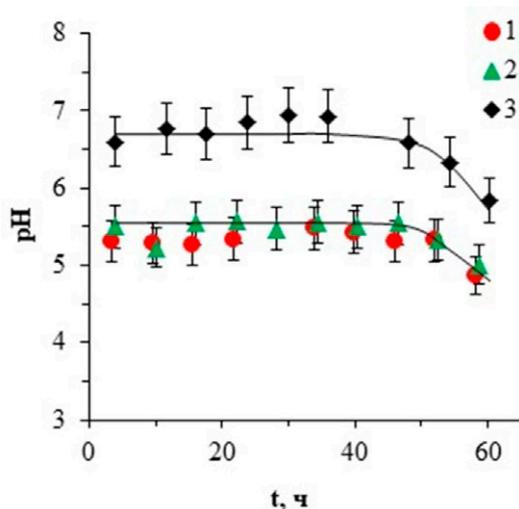


Рис. 5. Зависимость рН от времени на выходе из камеры 4 при длительном электродиализе раствора Туг + Suc: 1 – при $0.75 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 2 – $1.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 3 – $2.75 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

их структуры. Исследованы образцы анионообменной мембраны МА-41, структура которой идентична анионообменному слою биполярной мембраны МБ-2, в основной форме, форме, сорбирующей компоненты из раствора Туг + Suc, а также «отравленной» мембраны после длительного контакта с данным раствором в течение 10 суток.

На ИК-спектрах мембраны МА-41 наличие тирозина в фазе мембраны после сорбции из раствора Туг + Suc подтверждают полосы поглощения при 1157 cm^{-1} (фенолят-ион Туг), 1573 и 1257 cm^{-1} – (карбоксилат-ион). Увеличение интенсивности данных максимумов после 10 суток контакта мембраны с раствором, содержащим аминокислоту и сахарозу, указывает на накопление тирозина в фазе мембраны. Кроме того, на ИК-спектре мембраны, длительно контактировавшей с раствором Туг + Suc в течение 10 суток, обнаруживается новый пик – 1595 cm^{-1} , который может свидетельствовать о появлении в фазе мембраны 3,4-дигидроксибензилаланина – продукта окисления тирозина.

После сорбции Suc мембраной из смешанного раствора аминокислоты и углевода, на спектрах появляются полосы при 1635 cm^{-1} (C–O), а также при $1307, 1257, 1089 \text{ cm}^{-1}$ (C–O–C – группа), кроме того, увеличивается интенсивность полосы при 3425 cm^{-1} (ОН-группа). Данные изменения указывают на наличие дисахарида в фазе мембраны. После 10 суток контакта с исследуемым раствором на ИК-спектре наблюдается снижение интенсивности полос при 1635 cm^{-1} (C–O), а также $1307, 1257, 1089 \text{ cm}^{-1}$ (C–O–C-группа), что косвенно указывает на уменьшение содержания данного дисахарида в фазе ионообменной мембраны.

4. Заключение

Исследовано поведение анионообменной мембраны МА-41 и биполярной мембраны МБ-2 во времени в ходе электродиализа раствора, содержащего тирозин и сахарозу.

Для исследуемых мембран в ходе длительного электродиализа зафиксировано увеличение падения напряжения на мембранах. Данные изменения могут быть обусловлены экранированием функциональных групп мембраны МБ-2 аминокислотой и сахарозой, а также блокированием пор мембраны, затрудняющими протекающие реакции диссоциации воды.

Установлено, что поток тирозина и сахарозы при электродиализе достигает больших зна-

чений через мембрану МА-41, отработавшую в течение 50 часов, чем через «свежую» мембрану. Транспортные характеристики мембраны возрастают из-за изменения пористости и влагосодержания мембраны при контакте с высокогидратированными органическими веществами. Однако последующее использование мембран приводит к сокращению потоков аминокислоты и сахарозы через МА-41 в интенсивном токовом режиме. Снижение массопереноса компонентов через мембрану МА-41, увеличение сопротивления мембраны МБ-2, а также обнаруженное уменьшение достигаемых значений эффективного числа переноса ионов ОН⁻ для исследуемых мембран во время эксплуатации связаны с явлением органического отравления, сопровождающегося обнаруженными структурными изменениями, возникающими после длительного контакта (более 50 часов) со смешанным раствором тирозина и сахарозы и выражающимися в удерживании аминокислоты и продукта ее окисления – 3,4-дигидроксифенилаланина в фазе мембраны, а также в уменьшении содержания сахарозы в фазе мембраны.

Заявленный вклад авторов

Харина А. Ю. – подготовка обзора, обсуждение результатов, написание и редактирование текста. Чарушина О. Е. – проведение исследования, написание текста. Елисеева Т. В. – научное руководство, концепция исследования, обсуждение 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. Самонина А. С. Получение аминокислот биотехнологическим методом. Стадии производства. Применение в медицинской практике. *Актуальные вопросы фармацевтических и естественных наук: Сборник статей Всероссийской студенческой научно-практической конференции с международным участием, 17–21 мая 2021, Иркутск*. Иркутск: Иркутский государственный медицинский университет; 2021. с. 313–316. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=46592328>
2. Suwal Sh. Doyen A., Bazinet L. Characterization of protein, peptide and amino acid fouling on ion-exchange and filtration membranes: review of current

and recently developed methods. *Journal of Membrane Science*. 2015;496: 267–283. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.056>

3. Быков В. И., Ильина С. И., Логинов В. Я. Равичев Л. В., Свитцов А. А. Электродиализ: история и перспективы развития. *Вестник технологического университета*. 2021;24(7): 5–10.

4. Xu T., Huang C. Electrodesalination-based separation technologies: a critical review. *AIChE Journal*. 2008;54: 3147–3159. <https://doi.org/10.1002/aic.11643>

5. Lazarova Z., Beschkov V., Velizarov S. Electro-membrane separations in biotechnology. *Physical Sciences Reviews*. 2020;5: 1–11. <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0063>

6. Wang M., Kuang S., Wang X., ... Zhang Y. Transport of amino acids in soy sauce desalination process by electrodesalination. *Membranes*. 2021;11(6): 408. <https://doi.org/10.3390/membranes11060408>

7. Zeppenfeld S., van Pinxteren M., Engel A. A Protocol for quantifying mono- and polysaccharides in seawater and related saline matrices by electrodesalination (ED) – combined with HPAEC-PAD. *Ocean Science*. 2020;16: 817–830. <https://doi.org/10.5194/os-2020-2>

8. Ge S., Zhang Z., Yan H., ... Wang Y. Electrodesalination of tobacco sheet extract: membrane fouling mechanism and mitigation strategies. *Membranes*. 2020;11: 14. <https://doi.org/10.3390/membranes10090245>

9. Thang V. H., Koschuh W., Kulbe K. D. Desalination of high salt content mixture by two-stage electrodesalination as the first step of separating valuable substances from grass silage. *Desalination*. 2004;162(1-3): 343–353. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)00068-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)00068-2)

10. Bazinet L., Geoffroy T. R. Electrodesalination processes: market overview, membrane phenomena, recent developments and sustainable strategies. *Membranes*. 2020;10: 221. <https://doi.org/10.3390/membranes10090221>

11. Campione A., Gurreri L., Ciofalo M., Micale G., Tamburini A., Cipollina A. Electrodesalination for water desalination: a critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications. *Desalination*. 2018;434: 121–160. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.044>

12. Gurreri L., Tamburini A., Cipollina A., Micale G. Electrodesalination applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: a systematic review on progress and perspectives. *Membranes*. 2020;10: 146. <https://doi.org/10.3390/membranes10070146>

13. Пурселли Ж. Электродиализ с биполярными мембранами: основы метода, оптимизация, применение. *Электрохимия*. 2002;38(8): 1026–1033. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44584769>

14. Mani K. N. Electrodialysis water splitting technology. *Journal of Membrane Science*. 1991;58(2): 117–138. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(00\)82450-3](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(00)82450-3)
15. Medina-Collana J. T., Rosales-Huamani J. A., Franco-Gonzales E. J., Montaño-Pisfil J. A. Factors influencing the formation of salicylic acid by bipolar membranes electrodialysis. *Membranes*. 2022;12(2): 149. <https://doi.org/10.3390/membranes12020149>
16. Pelletier S., Serre E., Mikhaylin S., Bazinet L. Optimization of cranberry juice deacidification by electrodialysis with bipolar membrane: impact of pulsed electric field conditions. *Separation and Purification Technology*. 2017;186: 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.04.054>
17. Харина А. Ю., Чарушина О. Е., Елисеева Т. В. Особенности массопереноса компонентов при электродиализе раствора ароматическая аминокислота – минеральная соль – сахараза. *Мембраны и мембранные технологии*. 2021;4: 145–150. <https://doi.org/10.1134/S2517751622020068>
18. Eliseeva T. V., Krisilova E. V., Shaposhnik V. A., Bukhovets A. E. Recovery and concentration of basic amino acids by electrodialysis with bipolar membranes. *Desalination and Water Treatment*. 2010;14(1-3): 196–200. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1028>
19. Елисеева Т. В., Текучев А. Ю., Шапошник В. А., Лущик И. Г. Электродиализ растворов аминокислот с применением bipolarных ионообменных мембран. *Электрохимия*. 2001;37(4): 492–495. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44584463>
20. Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. *Bipolarные ионообменные мембраны. Получение. Свойства. Применение. Мембраны и мембранные технологии*. М.: Научный мир; 2013. 70–115.
21. Strathmann H. *Ion-exchange membrane separation process*. Amsterdam: Elsevier; 2004. 348 p. [https://doi.org/10.1016/s0927-5193\(04\)80031-7](https://doi.org/10.1016/s0927-5193(04)80031-7)
22. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. *Перенос ионов в мембранах*. М.: Наука; 1996. 392 с.
23. Tanaka Y. *Ion exchange membranes*. Amsterdam: Elsevier Science; 2015. 522 p.
24. Apel P. Y., Velizarov S., Volkov A. V., ... Yaroslavtsev A. B. Fouling and membrane degradation in electromembrane and baromembrane processes. *Membranes and Membrane Technologies*. 2022;4: 69–92. <https://doi.org/10.1134/S2517751622020032>
25. Харина А. Ю., Елисеева Т. В. Характеристики катионообменной мембраны МК-40 при электродиализе растворов минеральной соли и аминокислоты. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017;17(1): 148–155. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/364>
26. Елисеева Т. В., Харина А. Ю. Особенности вольт-амперных и транспортных характеристик анионообменных мембран при электродиализе растворов, содержащих алкилароматическую аминокислоту и минеральную соль. *Электрохимия*. 2015;51(1): 74–80. <https://doi.org/10.7868/S0424857015010041>
27. Mikhaylin S., Bazinet L. Fouling on ion-exchange membranes: classification, characterization and strategies of prevention and control. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2016;229: 34–56. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.006>
28. Майстер А. *Биохимия аминокислот* / под ред. А. Е. Браунштейна М.: ИИЛ; 1961. 531 с.
29. Якубке Х.-Д. Ешкайт Х. *Аминокислоты, пептиды, белки* / под ред. Ю. В. Митина. М.: Мир; 1985. 82 с.
30. *Химическая энциклопедия: в пяти томах* / под ред. Н. С. Зефилова. М.: Большая российская энциклопедия; 1995. Т. 4. С. 295.
31. Березина Н. П., Кононенко Н. А., Дворкина Г. А., Шельдешов Н. В. *Физико-химические свойства ионообменных материалов*. Краснодар: КубГУ; 1999. 82 с.
32. Котова Д. Л., Крысанова Т. А., Елисеева Т. В. *Спектрофотометрическое определение аминокислот в водных растворах: учеб. пособие по специальности химия, фармация, биология*. Воронеж: ВГУ; 2004. с. 25–38.
33. Лурье И. С. *Руководство по техническому контролю в кондитерской промышленности*. М.: Пищевая промышленность; 1978. с. 56–59.
34. Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Belova E. I.; Sistas P., Huguet P., Pourcelly G., Larchet C. Intensive current transfer in membrane systems: modelling, mechanisms and application in electrodialysis. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010;160: 101–123. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.08.001>
35. Елисеева Т. В., Шапошник В. А. Эффекты циркуляции и облегченной электромиграции аминокислот при электродиализе с ионообменными мембранами. *Электрохимия*. 2000;36(1): 73–76. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44578525>
36. Dobrevsky J., Zvezdov A. Investigation of pore structure of ion exchange membranes. *Desalination*. 1979;28(3): 283–289. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(00\)82235-3](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(00)82235-3)

Информация об авторах

Харина Анастасия Юрьевна, к. х. н., н. с., ведущий инженер кафедры аналитической химии химического факультета, *Воронежский государственный университет* (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3050-8684>
aukharina@gmail.com

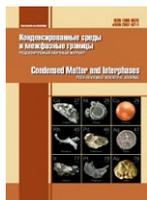
Чарушина Ольга Евгеньевна, м. н. с. кафедры аналитической химии, *Воронежский государственный университет* (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0008-9568-9088>
charushinaoe@gmail.com

Елисеева Татьяна Викторовна, к. х. н., доцент, заведующий кафедрой аналитической химии, *Воронежский государственный университет* (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2391-8415>
tatyanaeliseeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.11.2022; одобрена после рецензирования 24.11.2022; принята к публикации 02.12.2022; опубликована онлайн 25.06.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 543.42:666.321(470.56)

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11108>**Коррекция структурной формулы каолинита Оренбургской области спектроскопическими методами**А. Г. Четверикова^{1✉}, В. Н. Макаров¹, О. Н. Каныгина¹, М. М. Серегин², Е. А. Строганова¹¹Оренбургский государственный университет,
пр-т Победы, 13, Оренбург 460018, Российская Федерация²ООО «Люмэкс-Центрум»
Варшавское ш., 28А, Москва, 117105, Российская Федерация**Аннотация**

Аттестация каолинита необходима при использовании его в качестве сырья для керамической промышленности. Месторождение каолиновых глин, обнаруженное в Оренбургской области в 2018 году, предположительно, самое крупное в стране. В пределах Коскольской площади описано 5 залежей полезного ископаемого. Три из них – особо перспективные месторождения высокого качества. Ранее были проведены исследования технологических и физических характеристик глины данного месторождения. Настоящая работа посвящена построению и коррекции структурной формулы каолинита Оренбургской области.

Природную глину после отмучивания и измельчения в шаровой мельнице просеивали через сито с ячейками размерами 40 мкм для получения представительных проб. В качестве инструментов получения новой информации применяли методы оптической микроскопии, дифференциально-термического анализа, РФА, ИК-, КР- и ЭПР-спектроскопии. В результате проведенных исследований был прослежен процесс метакаолинизации в результате дегидратации каолинита. Спектроскопические методы позволили проанализировать параметры тонкой структуры, в частности, степень кристалличности каолиновых частиц, вхождения ионов железа и магния в гидроксильные слои.

С помощью комплекса экспериментальных исследований скорректирована структурная формула каолинита Коскольского месторождения Оренбургской области:



В квадратных скобках указаны катионные составы гидроксильного (октаэдрического) и силоксанового (тетраэдрического) слоев, сформировавших поверхностный заряд частиц минералов. Отдельно вынесены ионы-компенсаторы. Тем самым аттестовано вещество, используемое в качестве сырья для керамической промышленности, установлена полезность отмучивания и механического обогащения каолиновой глины.

Ключевые слова: структура, каолинит, РФА, дифференциально-термический анализ, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия

Источник финансирования: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Оренбургской области в рамках научного проекта № 19-43-560001 р_а «Физико-химические принципы процессов СВЧ-консолидации каолинов».

Благодарности: исследования методами РФА и КР-спектроскопии были выполнены на оборудовании Инжинирингового центра Оренбургского государственного университета.

Для цитирования: Четверикова А. Г., Макаров В. Н., Каныгина О. Н., Серегин М. М., Строганова Е. А. Коррекция структурной формулы каолинита Оренбургской области спектроскопическими методами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 277–291. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11108>

For citation: Chetverikova A. G., Makarov V. N., Kanygina O. N., Seregin M. M., Stroganova E. A. Specifying the structural formula of kaolinite from the Orenburg Region by means of spectroscopic methods. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 277–291. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11108>

✉ Четверикова Анна Геннадьевна, e-mail: kr-727@mail.ru

© Четверикова А. Г., Макаров В. Н., Каныгина О. Н., Серегин М. М., Строганова Е. А., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Земная кора более чем на 3/4 состоит из силикатных пород, которые в виде тонкодисперсных порошков используют для синтеза специальной керамики [1]. Потенциальные возможности глин, согласно современной парадигме физического материаловедения, определяются важнейшими параметрами: химическим, минералогическим и фазовыми составами. Каолиновая глина имеет долгую историю применения человеком в керамической, лакокрасочной, бумажной и нефтяной промышленности. В настоящее время существует значительный интерес к ее использованию в качестве исходного материала для производства более ценных продуктов для широкого спектра промышленных применений [2, 3]. Публикуются сообщения об использовании глины при производстве материалов с новыми физическими и химическими свойствами [4, 5]. Фазовый состав каолиновых глин играет важную роль в определении функциональных свойств, таких как процессы сорбции [6], катализа [7], спекаемости [8] и т. д.

Основным методом идентификации фаз кристаллических минералов является рентгенография, однако этот метод не всегда обнаруживает наличие плохо окристаллизованных минералов, даже если они присутствуют в значительных количествах. Чувствительность дифрактометрии не позволяет установить небольшие искажения решетки из-за изоморфных замещений особенно, когда они находятся в незначительных количествах. Наличие даже малых количеств примесных фаз может привести к ошибочным выводам о структуре минерала. Поэтому в последнее время стало хорошей практикой для характеристики алюмосиликатных минералов применять спектроскопические методы, например, инфракрасную (ИК) спектроскопию и спектроскопию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [9, 5, 10]. Для каолиновой глины с относительно низким содержанием парамагнитных ионов ЭПР-спектроскопия [11] может предоставить ценную информацию о природе и распределении парамагнитных ионов переходных металлов и свободных радикалов, о структурных дефектах [12–14], которые могут играть важную роль в определении свойств проводимости.

Оренбургская область – один из регионов Российской Федерации, богатый месторождениями каолиновых глин. В пределах Коскольской площади было выделено 5 залежей полезного ископаемого. Месторождения каолино-

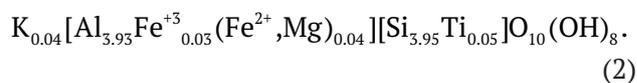
вых глин, обнаруженные в Оренбургской области в 2018 году, предположительно, не только самые крупные в стране, но и характеризуются высоким качеством [15]. Добыча каолиновых глин в современной России – стратегическая задача в деле создания полноценной минерально-сырьевой базы элювиальных минералов. Поэтому изыскательские работы и материаловедческие исследования каолиновых глин Светлинского района иначе как чрезвычайно своевременными не назовёшь [16, 17].

Образцы этой природной глины недавно были достаточно подробно описаны в работах [8, 18, 19], в которых использовали методы колориметрической градации, дифрактометрии и фрактального анализа. Настоящая работа продолжает исследования данной глины после ее обогащения и включает новую дополнительную информацию, полученную с помощью спектроскопических методов и дериватографии.

Каолинит, как основной компонент каолиновой глины, представляет собой глинистый слоистый минерал из группы водных силикатов алюминия. Каждый из слоев состоит из одной силоксановой тетраэдрической сетки (Т) и одной алюмоокислородно-гидроксильной октаэдрической сетки (О), сочлененных водородными и молекулярными связями (рис. 1). Минерал обладает триклинной структурой (пространственная группа $aP13$), при снижении степени совершенства кристаллической решетки структура может переходить в моноклинную. В «идеальном» каолините изоморфизм отсутствует, а структурная формула имеет вид:



Усреднённая структурная формула природного каолинита с учетом изоморфизма имеет следующий вид [20]:



В квадратных скобках указаны катионные составы гидроксильного (октаэдрического) и силоксанового (тетраэдрического) сеток (рис. 1), сформировавших поверхностный заряд частиц минералов. Запись структурной формулы природного Оренбургского каолинита – сложная, но необходимая задача для аттестации вещества, используемого в качестве сырья для современной промышленности.

Целью настоящей статьи является построение и коррекция структурной формулы каоли-

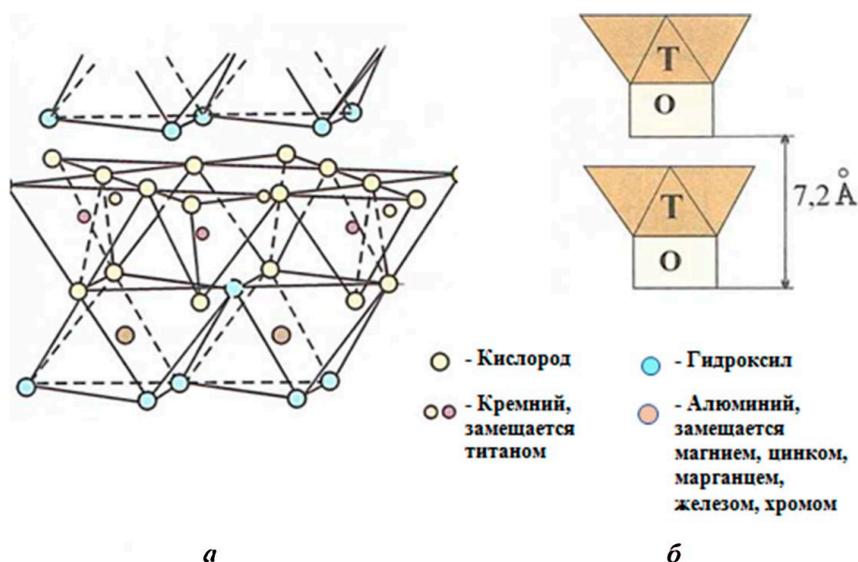


Рис. 1. Структура каолинита: а – атомная, б – схематичная [20]

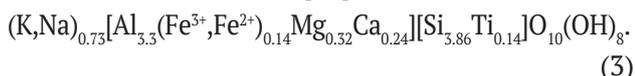
нита, полученной путём комплексного исследования обогащенной элювиальной каолиновой глины месторождения Оренбургской области.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материал

Объектом исследования выбрана природная глина месторождения Оренбургской области. Согласно результатам рентгенофазового анализа [18] глина содержала около 40 % (об.) аморфных и 60 % (об.) кристаллических модификаций. Среди кристаллических фаз (масс. %): каолинит – 73.2, корунд – 15.4 и свободный кремнезем – 11.4. Тонкодисперсные глинистые минералы являются объектами с низкой степенью кристалличности или рентгеноаморфными, следовательно, достоверность полного фазового анализа пробы невысока.

Элементный состав каолиновой глины, пересчитанный на оксиды, установили с помощью химического анализа согласно [21]. Предварительная структурная формула, составленная на его основе, имела вид [22]:



Сравнение структурной формулы (3) с усреднённой (2) и тем более с идеальной (1) показало, что каолинит исследованного месторождения сильно перегружен изоморфными замещениями и далек от совершенства.

В дальнейшем авторами данной статьи приведены результаты исследования каолиновой глины после ее механического обогащения – из-

мельчения в лабораторной шаровой мельнице iMold и рассева на сите с ячейкой размером 40 мкм.

Изоэлектрическая точка для механически обогащенной каолиновой глины ($d \leq 40$ мкм), определённая согласно [23], близка к $pH = 2$, т. к. ζ -потенциал уменьшился от $+5$ до -20 мВ при снижении pH с 1.5 до 3.3 [24]. Вблизи изоэлектрической точки скола минералов диссоциация силанольных (Si–OH) и алюминольных (Al–OH) групп оказалась минимальной, а образовавшиеся в незначительных количествах положительные и отрицательные заряды на сколах уравновесили друг друга. В результате при $pH = 2$ был корректно определён гранулометрический состав глины методом фотонной корреляционной спектроскопии [25], размеры частиц представлены тремя модальными максимумами: (0.14 ± 0.05) ; (1.13 ± 0.40) ; (23.4 ± 2.7) мкм.

Для полного исследования структурного состояния каолинита в механически обогащенной глине были использованы методы, позволяющие оценить как минералогические параметры (2.2–2.3), так и строение тонкой структуры (методы 2.4–2.6).

2.1. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)

Рентгенофлуоресцентный анализ дал уточненный элементный состав каолиновой глины. Спектры рентгеновской флуоресценции записаны на вакуумном волнодисперсионном рентгеновском спектрометре «Спектроскан МАКС-GVM» в диапазоне длин волн от 800 до 14000 мÅ. В качестве кристаллов-анализаторов использо-

вали PЕТ, LiF, KAP и C002. Порошковые пробы были запрессованы в таблетированные формы диаметром 20 мм на подложке борной кислоты в соотношении 5:4.

2.2. Дифференциально-термический анализ (ДТА)

Процессы структурных превращений в пробе обогащенной каолининовой глины отслеживали с помощью (ДТА). Дериватограммы получали на аппарате Термоскан-2 со скоростью нагрева 10 °С/мин согласно [26] от комнатной температуры до 900 °С, погрешность определения температуры составила ± 1 °С. В качестве эталона использован порошок оксида алюминия (Al_2O_3) массой 0.5 г, запаянный в кварцевом сосуде. Масса исследуемой пробы составляла 0.50 ± 0.01 г.

2.3 Оптическая микроскопия

Проведен морфологический анализ частиц каолинита: размеров, формы и качества поверхности. Получали изображения с помощью оптического микроскопа типа Bresser, используя цифровую камеру CELESTRON с разрешением 5 MP.

2.4. Инфракрасная (ИК) спектроскопия

ИК-спектры исходной и обожженной (после ДТА) проб регистрировали на спектрометре ИнфраЛюм Фт-08 производства Люмэкс с оптической системой из бромата калия. Спектрометр был оборудован приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с кристаллом селенида цинка. Измерения проводили в режиме накопления в течение 120 секунд. Спектральный диапазон составлял от 525 до 8000 cm^{-1} с шагом 4 cm^{-1} . Перед каждым измерением образцов проводили оценку фонового спектра приставки. Затем на поверхность кристалла помещали порошковую пробу под высоким давлением. После каждого снятия спектра образца кристалл очищали смоченной в ацетоне ватой.

2.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)

КР-спектроскопию (Рамановская спектроскопия) применяют для изучения многих химических веществ, в которых молекулы активны в Рамановском спектре (вещество может находиться в растворе, твердом или многофазном состоянии), и их концентрация превышает 0.1 %. Этот подход весьма актуален для исследования глинистых материалов. Спектры комбинационного рассеяния исходной пробы записаны на спектрометре РамМикс М532. Спектраль-

ный диапазон составлял от 120 до 4000 cm^{-1} с шагом 4 cm^{-1} . Перед каждым измерением образцов проводили оценку фонового спектра приставки. ИК-спектроскопия и КР-спектроскопия – взаимодополняющие методы, в которых колебания связей проявляются с разной интенсивностью [27].

2.6. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

Чувствительность метода ЭПР в зависимости от типа парамагнитных центров при качественном минералогическом анализе достигает $0.08 \div 0.10$ %. Некоторые ионы, например, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} имея неспаренные электроны на *d*-оболочках, обладают ненулевыми электронными спинами и магнитными моментами. Это позволяет анализировать содержащиеся их минералы методом электронного парамагнитного резонанса. Метод ЭПР становится все более надежным инструментом в исследованиях тонкой структуры глинистых минералов, большое количество публикаций полностью или частично посвящено интерпретации спектров ЭПР, возникающих от парамагнитных ионов или радикалов в глинах [28, 29].

Помимо линий ионов металлов в ЭПР-спектрах алюмосиликатов зачастую наблюдаются узкие линии парамагнитных дефектов электронной структуры – локализованных неспаренных электронов и дырок. Оба типа центров – электронные и дырочные – имеют значения *g*-факторов, близкие к $g \approx 2.00$. Считается [28, 30], что электронные заряженные центры характеризуются значениями $g \leq 2.00$, а дырочные – $g \geq 2.00$, поэтому по спектрам ЭПР удается точно определить их локализацию.

Спектры электронного парамагнитного резонанса исходных и после ДТА глинистых проб регистрировали на малогабаритном автоматизированном ЭПР-спектрометре CMS8400 при комнатной температуре. Условия регистрации спектров: частота 9.86 ГГц, магнитное поле $1 \div 7$ кОе, модуляция магнитного поля частотой 100 кГц и амплитудой 6 Гс.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Уточнение элементного состава с помощью РФА

Рентгенофлуоресцентный анализ механически обогащенной каолининовой глины Оренбургской области Светлинского района ранее в литературе не приводился. В табл. 1 приведен

Таблица 1. Состав тонкодисперсной фракции каолинитовой глины, полученный методом рентгенофлуоресцентного анализа

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	BaO	SO ₂	CuO	CaO	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃
59.13	27.35	7.04	2.43	2.23	1.84	0.19	0.13	0.08	0.07	0.04	0.03	0.02
Z	увеличилось		Z	уменьшилось		Z	не изменилось		Z	обнаружено		

химический состав глины, пересчитанный на оксиды, в порядке убывания их количественного содержания. Под таблицей приведена легенда. В ней розовым и голубым цветами отмечены элементы, содержание которых увеличилось или уменьшилось в сравнении с данными аналитической химии необогащённой пробы. Установлены следовые количества бария, серы, фосфора и хрома (жёлтый маркер). Содержание элементов, являющихся парамагнитными центрами (Fe₂O₃ и MnO), в пределах погрешности эксперимента после механического обогащения не изменилось. Существенно увеличилась доля следующих оксидов: SiO₂ – на 10 %, Al₂O₃ – на 20 %, MgO – в 2 раза. Удачно снизилось содержание CuO – в 3 раза, а CaO – в 30 раз [21].

Как видно из табл. 1, химический состав пробы складывался из оксидов: SiO₂ (кремнезём), Al₂O₃ (глинозём), Na₂O и K₂O (щелочные оксиды), Fe₂O₃ и TiO₂ (красящие оксиды), а также CaO (известь) и MgO (магнезия). Кремнезём находился в глинах в связанном (в глинообразующих минералах) и свободном состоянии (в примесях песка и шлюфа). Его общее количество в глинах, как правило, составляет 60÷65 %, в запесоченных – до 85 %. Следовательно, исследуемый образец не относился к запесоченным глинам.

Глинозём находился в глине в основном в связанном состоянии (глинообразующие минералы и слюдистые примеси). Это наиболее тугоплавкий оксид, отвечающий за огнеупорность глин. По содержанию глинозёма + диоксида титана (в %) исследуемая глина отнесена к полукислым [26].

Оксид железа (1.84 %) в виде изоморфных замещений ионов гидроксильного слоя практически не оказывал красящего действия. Диоксид титана (2.43 %) присутствовал в виде изоморфных примесей в силиконовом слое решётки каолинита.

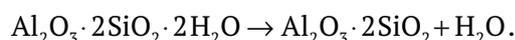
Щелочные оксиды, ослабляющие красящее действие оксидов железа и титана, понижая температуру плавления глины, изоморфно вошли в состав глинообразующих минералов и примесей, их содержание составило менее 8 %. Высокое

содержание этих соединений обусловило проведение химического обогащения – отмучивания, т. е. удаления водорастворимых солей. В результате их доля в пробе опустилась ниже 1.5 %. Доля кристаллического каолинита в механически и химически обогащенной глине превысила 77 % (об) [21].

Как отмечают авторы работы [17], приближающийся к монокаолинитовому состав тонкодисперсной отмученной каолинитовой глины (с низким содержанием в нем оксидов Na и K), определяет его привлекательность для получения метакаолинита – промежуточного продукта, сфера применения которого непрерывно расширяется.

3.1. Дифференциально-термический анализ каолинитовой глины

Для изучения физико-химических процессов, протекающих в глине, проводили её термообработку до 900 °С. При этой температуре обычно заканчивается стадия «прокаливания» каолинита с его полным превращением в метакаолинит [31]. На термограмме (рис. 2) в указанном диапазоне температур наблюдался эндотермический эффект, начавшийся при температуре около 520 °С и завершившийся при 680 °С. Максимальное поглощение энергии соответствовало температуре около 590 °С. Согласно [32], в этом диапазоне запускается процесс превращения идеального каолинита в метакаолинит с удалением кристаллизационной воды:



На термограмме (рис. 3) видна асимметричная форма пика с перегибом при температуре около 620 °С. Подобный двойной пик можно интерпретировать как увеличение степени структурного беспорядка каолинита с уменьшением размера его кристаллографических плоскостей, что характерно для образования метакаолинита. В отдельных случаях этот эффект объясняют наличием в глине помимо каолинита сложноидентифицируемого и близкого к нему по минералогическим свойствам минерала – диккита [33]. Например, в [34, 35] приведен дифференци-

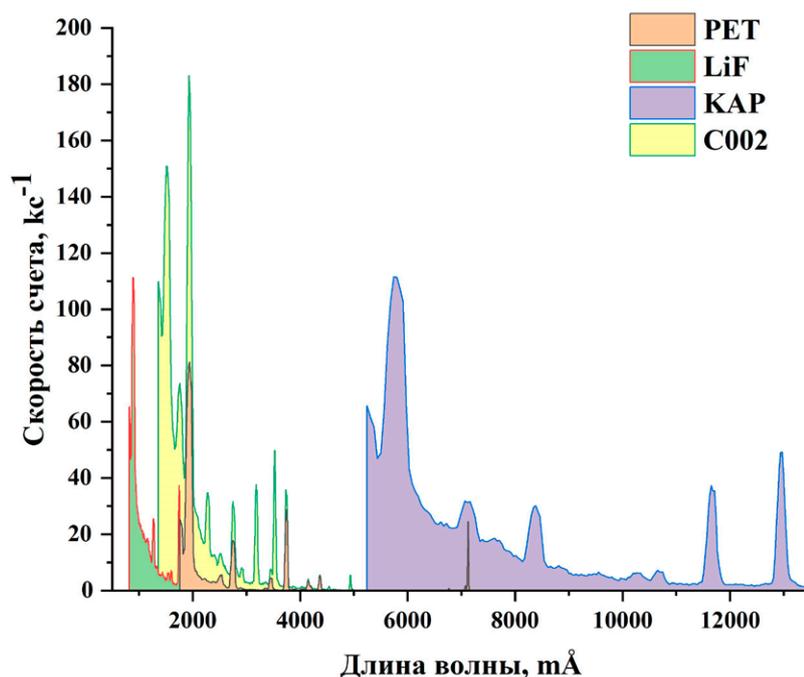


Рис. 2. Интегральный РФА-спектр обогащённой каолинитовой глины; PET, LiF, KAP и C002 - кристаллы-анализаторы

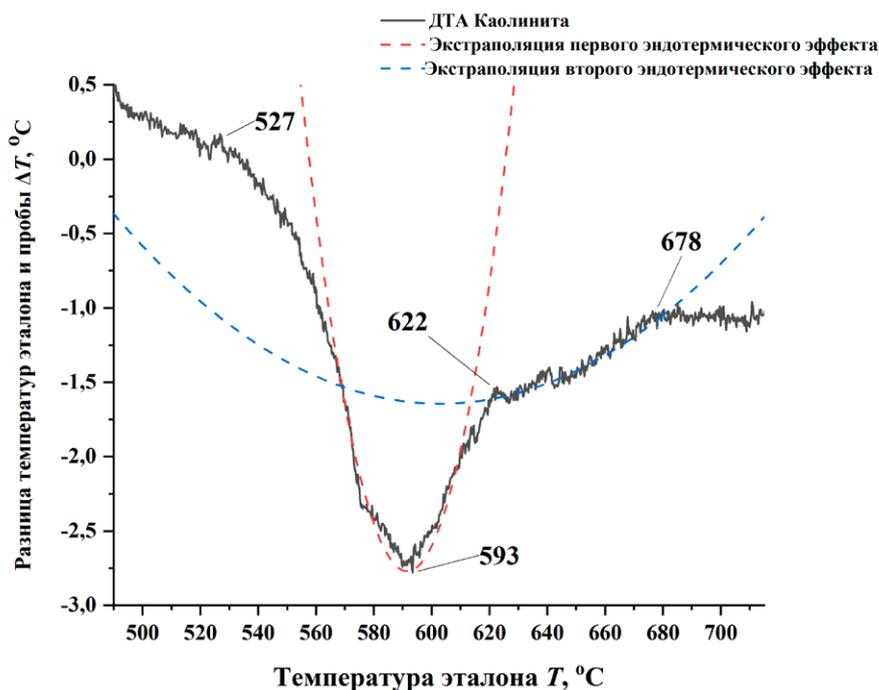


Рис. 3. Дериватограмма (термограмма) обогащённой каолинитовой глины

ально-термический анализ каолинитовой глины Новоорского месторождения, однако асимметричность формы пика для этих глин не наблюдалась. Выше температуры 680 °C никаких явных температурных процессов не последовало, что характерно для стадии превращения каолинита в метакaoлинит [36].

3.3. Морфология каолинитовых частиц

Оптические изображения частиц в проходящем цвете приведены на рис. 4. В исходном состоянии частицы полупрозрачны, неоднородны и имеют пластинчатую форму (рис. 4а); их размеры не превышают 10 мкм. При больших увеличениях (рис. 4б) на частицах со сред-

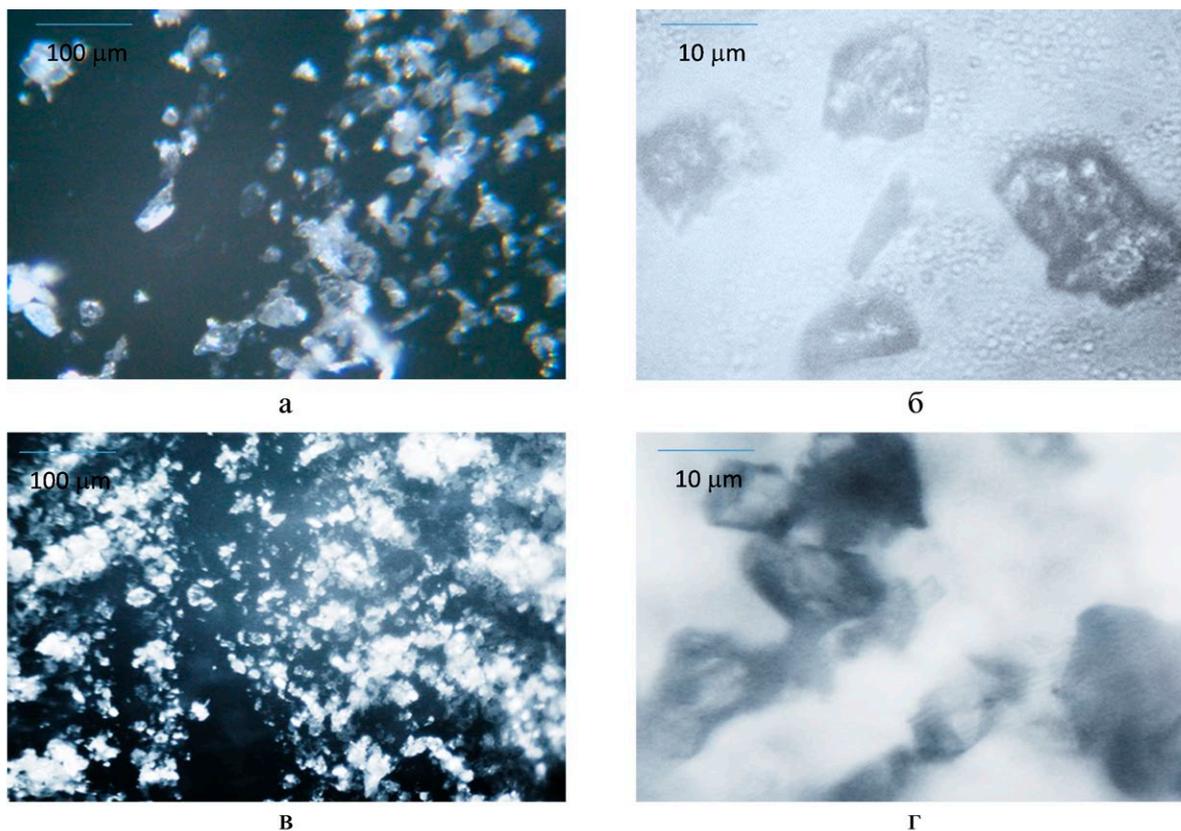


Рис. 4. Пластинчатые частицы каолинита: а – до термического воздействия (1 см = 50 мкм); б – до термического воздействия (1 см = 5 мкм); в – после термического воздействия (1 см = 50 мкм); г – после термического воздействия (1 см = 5 мкм)

ними размерами 10 ± 5 мкм различимы огранка частиц по каолинитовому типу (шестигранник в торце кристалла) и плоскости спайности в отдельных кристаллах. Согласно современной классификации, исследуемую глину можно отнести к 1-му классу, отвечающему наличию минералов с наименее дефектными структурами и наименьшей физико-химической активностью [20].

Проведен сравнительный морфометрический анализ частиц каолинита до и после проведения ДТА. После завершения первого эндотермического эффекта обжига при 620°C различимы скопления частиц (рис. 4в), их частичная агломерация и сростки пластин размерами до 30 мкм с гексагональной симметрией (рис. 4г). Образование точечных и фазовых контактов подтверждалось небольшим увеличением количества кристаллических фаз, согласно рентгенофазовому анализу [8, 18, 19]. Аналогичная микроструктура продуктов нагрева каолинитовой глины Новоорского месторождения, полученная в отражённом свете, приведена авторами в работе [34].

3.4. Интерпретация ИК- и КР-спектров (уточнение химических связей)

Основной задачей ИК-спектроскопии стало уточнение химических связей в глинистой пробе и наличия диккита. Для решения этих задач получили ИК- и КР-спектры проб обогащенной каолинитовой глины (представлены на рис. 5, 6).

Результаты анализа инфракрасных спектров приведены в табл. 2. На спектрах исходных и после ДТА образцов обогащенной каолинитовой глины видно (рис. 5), что основное поглощение ИК-излучения происходило в двух областях, см^{-1} : от 3600 до 3700 и от 800 до 1200. Область в районе 1000 см^{-1} в обоих случаях соответствовала асимметричным Si-O колебаниям в структуре алюмосиликатов [42]. В спектре исходной каолинитовой глины наблюдались четыре интенсивных полосы поглощения, соответствующих колебаниям O-Si-O и O-Al-O на 1164, 1113, 1025 и 999 см^{-1} , а также две полосы поглощения колебаний Al-OH на 935 и 909 см^{-1} [37]. Два деформационных колебания Si-O-Al в структуре каолинита видны на 788 и 750 см^{-1} [37]. Мода на 687 см^{-1} обусловлена возбуждением колебаний свя-

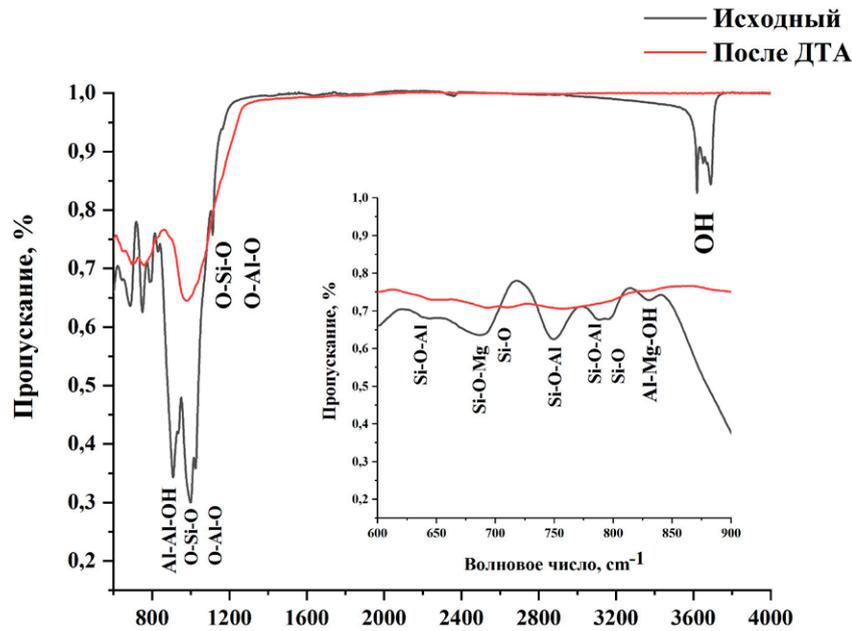


Рис. 5. ИК-спектры проб обогащённой каолинитовой глины до и после ДТА

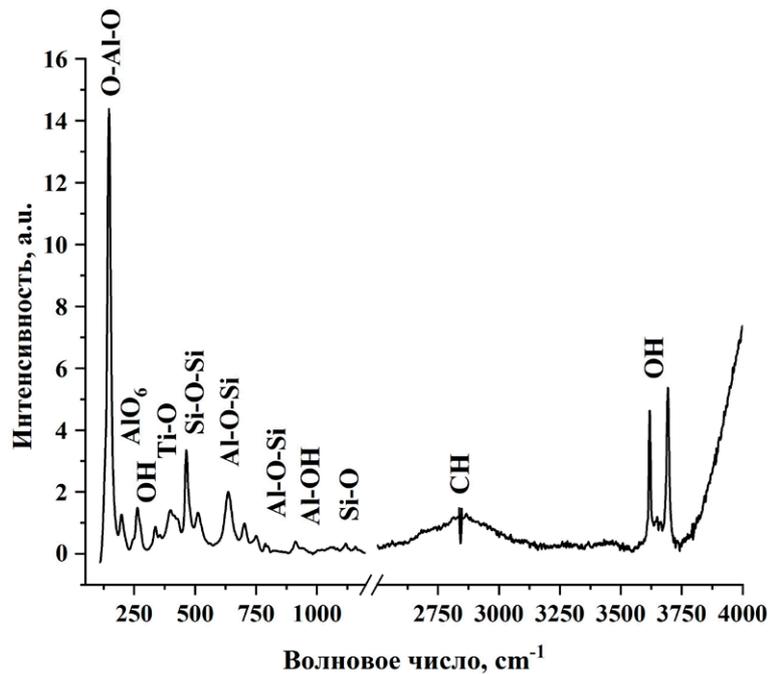


Рис. 6. Рамановский спектр исходной обогащённой каолинитовой глины

зи Si–O–Al, в которой ион алюминия был замещен ионом магния [37, 39]. В диапазоне от 3600 до 4000 см⁻¹ видны четыре пика на 3690, 3670, 3650 и 3619, соответствующие колебаниям OH-групп в структуре каолинита [37, 38]. Совокупность всех этих данных позволила заключить, что в глинистой пробе содержится преимущественно каолинит с незначительной примесью свободного кремнезёма.

КР-спектры обогащенной каолинитовой глины представлены на рис. 6 и в табл. 3. На Рамановских спектрах каолинитовой глины можно выделить две основные зоны, обусловленные поглощениями гидроксильными группами в диапазоне от 3000 до 4000 см⁻¹ и кристаллическими колебаниями в области менее 1200 см⁻¹. В зоне колебаний гидроксильных групп видны четыре полосы поглощения, см⁻¹: 3619, 3648, 3661 и 3693

Таблица 2. Характерные моды межатомных связей в обогащённой каолининовой глине в исходном состоянии по результатам ИК-спектроскопии

Волновое число исходного вещества, см ⁻¹	Волновое число после ДТА, см ⁻¹	Тип колебаний	Минерал
643	645	Si-O-Al [37, 38]	Каолинит
687	–	Si-O-Mg [37 - 39]	Каолинит
-	694	Si-O [40]	Кремнезем
750	760	Si-O-Al [37, 38]	Каолинит
790	–	Si-O-Al [37, 38]	Каолинит
797	795	Si-O-Si [40, 19]	Кремнезем
830	830	Al-Mg-OH [37, 38]	Каолинит
909, 935	–	Al-Al-OH [37, 38, 19]	Каолинит
1164, 1113, 1025, 999	1164, 1036, 979	O-Si-O, O-Al-O [37, 38, 41]	Каолинит
3620	–	Конституционная вода (ОН-группа) [37, 38, 19, 41]	Каолинит
3652, 3670, 3690	–	Конституционная вода (ОН-группа) [37, 38, 41]	Каолинит

Таблица 3. Характерные моды межатомных связей в образцах обогащённой каолининовой глины в исходном состоянии и после воздействия ДТА по результатам КР-спектроскопии

Волновое число, см ⁻¹	Тип колебания	Минерал
146,2	O-Al-O [43]	Каолинит
198	AlO ₆ октаэдр [44]	Каолинит
263	Конституционная вода (ОН-группа) [44]	Каолинит
337	Конституционная вода (O-H-O) [43]	Каолинит
355	SiO ₄ тетраэдр [44]	Каолинит/ Кремнезем
413	Ti-O [43]	Ион замещения в каолините
428	Si-O-Si [44]	Каолинит/ Кремнезем
464	Si-O-Si [43]	Кремнезем
512	Al-O-Si [44]	Каолинит
702	Al-OH [44]	Каолинит
750	Al-O-Si [44, 43]	Каолинит
788	Al-O-Si [44, 43]	Каолинит
800	Al-O-Si [45]	Диккит
911	Al-OH [44, 43]	Каолинит
1070	Si-O [45]	Диккит
1118	Si-O [45]	Диккит
2836	CH [27]	Органические соединения
3619	Конституционная вода (ОН-группа)	Каолинит
3648	Конституционная вода (ОН-группа)	Каолинит
3661	Конституционная вода (ОН-группа)	Каолинит
3693	Конституционная вода (ОН-группа)	Каолинит

Эти моды отвечали за колебания конституционной воды (ОН-группы каолинита) [46].

В интервале от 140 до 1000 см⁻¹ выделено большое количество интенсивных полос поглощения, соответствующих колебаниям кристаллической структуры каолинита [43–46]. Среди интенсивных полос поглощения каолинита на КР-спектре видны слабые полосы колебаний кварца [43] и химических связей Ti–O [43]. К сожалению, интенсивное поглощение каолинита и частичное перекрытие полос делает невозможным однозначную идентификацию. Наличие диккита исключено по отсутствию характерных полос колебаний Si–O с максимумами в 1070 и 1118 см⁻¹ [45]. Широкая слабая полоса поглощения с максимумом в 2836 см⁻¹ отнесена к C–H колебаниям органических соединений в глине [27].

После проведения ДТА глина претерпела структурные трансформации, в ИК-спектре исчезли полосы поглощения, связанные с колебаниями ОН-групп (рис. 4, табл. 2). Отсутствие полос поглощения в области 3600 см⁻¹ говорит о полной дегидратации кристаллической структуры каолинита, т. е. превращении его в метакаолинит. Причем распознавание спектров исследуемых структур стало затруднено из-за частичной аморфизации оксида кремния, полосы поглощения которого перекрывались с полосами поглощения безводных алюмосиликатов. Для уточнения тонкой структуры необходимо использование других методов анализа, таких как ЭПР-спектроскопия.

3.5. Парамагнитные центры в структуре обогащённой каолинитовой глины

ЭПР-спектроскопия почв и нерудных минералов для исследования их структурных особенностей получила большую актуальность [47, 48]. Обзорные спектры ЭПР механически и химически обогащённой каолинитовой глины в исходном состоянии и после обжига при температурах 620 °С (для детального исследования структурных трансформаций) и 900 °С представлены на рис. 7.

ЭПР-спектр исходной глины содержал (рис. 7а) характерные группы резонансов: первую группу низкополевых линий с центральным g -фактором около 4.2 и вторую группу перекрывающихся линий в сильном магнитном поле $g \approx 2.0$. Как и в большинстве кондиционных каолинитов оказались различимы линии: т. н. А-линия с $g \approx 4.2$ и три симметричные В-линии разной интенсивности с $g_{B1} = 4.6790$, $g_{B2} = 4.3173$ и

$g_{B3} = 3.7986$. А-линия в «слабом» магнитном поле с $g \approx 4.2$ принадлежала ионам Fe³⁺ в кристаллической решетке с сильными тригональными искажениями. Известно, что ионы Fe³⁺ способны замещать ионы Al³⁺ в октаэдрической системе филлосиликатов и не внедряются в тетраэдрическую с замещением атомов Si (рис. 1) [49]. В-линии не часто разрешаются в ЭПР-спектрах порошков [28]. Их наличие указывало на регулярность укладки слоёв и хорошую кристалличность минерала. В этом триплете согласно авторам [50] боковые линии с $g_{B1} = 4.6790$ и $g_{B3} = 3.7986$ обусловлены замещениями иона Fe³⁺, расположенным в поверхностных слоях каолинита. Известно [28, 51], что отношение интенсивностей линий спектра В/А служит мерой структурного совершенства кристаллов каолинита, иначе индекса кристалличности Хинкли. В данном случае близкого к 0.2.

Широкая интенсивная линия с $g \approx 2.0$ идентифицирована как линия магнитного резонанса суперпарамагнитных частиц Fe₃O₄. В литературе подобные спектры иногда называют спектрами суперпарамагнитного резонанса (СПР) [52, 53]. На неё обычно накладываются сигналы, связанные с локальными дефектами: узкие линии в районе $g \approx 2.0$ [30]. Линии с $g = 2.0016$ и $g = 1.9789$ обусловлены электронно-дырочными центрами, возникшими при изоморфных замещениях катионов в октаэдрическом слое – это центры O⁻, стабилизаторов замещения Mg²⁺ → Al³⁺. Они сравнительно слабо связаны со структурой минерала и служили индикаторами влияния внешнего воздействия на структурную упорядоченность минерала.

Обжиг обогащённой каолинитовой глины при температуре 620 °С практически не изменил положения, ширины или формы линии магнитного резонанса с g -фактором 2.0018 (рис. 7б). Следовательно, в процессе обжига не изменилось содержание ионов Fe³⁺ внутри искажённых кристаллографических ячеек, не произошло ни превращения ионов Fe³⁺ в ненаблюдаемые ионы Fe²⁺, ни выхода этих ионов из искажённой октаэдрической ячейки. Ширина низкополевой линии с g -фактором 4.2085 уменьшилась приблизительно до 14 мТ, амплитуда выросла в три раза, как у авторов [53]. Значительный рост интенсивности одиночного изотропного сигнала с $g = 4.2085$ означал снижение индекса Хинкли практически до нуля и образование метакаолинита. Чёткая связь этого резонанса со степенью совершенства кристаллов хорошо согласу-

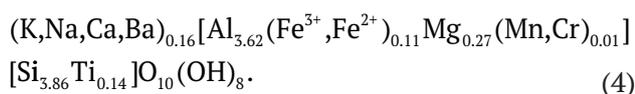
ется с интерпретацией результатов ДТА. В процессе метакаолинизации изменилось окружение разбавленных в решётке каолинита ионов Fe^{3+} вслед за модификациями координации Al^{3+} в октаэдрическом слое решётки.

Сигнал, обусловленный дырочными дефектами (вакансиями), связанными с замещением ионов Al^{3+} двухвалентными ионами (в данном случае Mg^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{2+}), исчез. Положение и амплитуда второго сигнала не изменились.

Завершение процесса метакаолинизации обогащенной каолининовой глины при $900\text{ }^{\circ}C$ вызвало небольшое уширение линии с $g \approx 2.00$ и значительное уменьшение амплитуды (рис. 7в). Вероятно, при разрушении кристаллической решетки диффузия ионов Fe^{3+} вызвала расщепление супермагнитных богатых железом доменов, приводя к уменьшению концентрации разбавленного Fe^{3+} [53]. Этим процессом обусловлено появление сигнала с $g = 2.3819$, который приписывают выделению агрегативного железа Fe^{3+} как кластера, ранее входящего в состав железосодержащих примесей, не относящихся к глинистым минералам [54]. Как правило, в отмученных глинах этот сигнал не наблюдается. Следовательно, рассматриваемая проба обогащенной каолининовой глины требует более длительного и тщательного химического обогащения для выведения слабосвязанных ионов железа как из поверхностных слоев каолининовых частиц, так и примесей.

Линии марганца и меди не различимы, вероятно, из-за низкой концентрации парамагнитных центров в пробе (менее 0.03 %). Линии титана также не различимы, как и у авторов [55, 56] из-за корректного замещения $Si^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$ в тетраэдрическом слое. Катионы Ca^{2+} , Na^{+} , K^{+} и Ba^{2+} обычно относят к катионам-компенсаторам и размещают вне гидроксильного и силоксанового слоев (скобок). Катионы Al^{3+} вместе с замещающими ионами Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} и Mn^{2+} относят к октаэдрическим позициям

На основании полученных результатов скорректирована формула каолинита после механического и химического обогащения глинистой пробы:



Уточнения в структурной формуле согласуются с изменением количественного и качественного составов гидроксильного и силоксанового слоев решётки каолинита относительно усредненной (1).

4. Выводы

Метод РФА уточнено, что химический состав каолининовой глины складывался из оксидов: SiO_2 (кремнезём), Al_2O_3 (глинозём), Na_2O и K_2O (щелочные оксиды), Fe_2O_3 и TiO_2 (красящие оксиды), а также CaO (известь) и MgO (магнезия). Установлены следовые количества бария, серы, фосфора и хрома.

Методы ИК- и КР-спектроскопии позволили заключить, что в глинистой пробе содержится преимущественно каолинит с незначительной примесью свободного кремнезёма. После проведения ДТА в ИК-спектре глины исчезновение полосы поглощения, связанной с колебаниями ОН-групп, говорит о полной дегидратации кристаллической структуры каолинита, т. е. превращении его в метакаолинит. Методом ЭПР-спектроскопии зафиксировано вхождение ионов железа в октаэдрическую сетку решетки каолинита.

Скорректирована структурная формула каолинита Коскольского месторождения Оренбургской области с помощью комплекса экспериментальных исследований. Тем самым аттестовано вещество, используемое в качестве сырья для керамической промышленности. Установлено, что спектроскопические методы позволяют проанализировать тонкие структурные параметры, в частности, степень кристалличности, тип вхождения ионов железа. Прослежен процесс метакаолинизации в результате дегидратации каолинита методами ИК-, КР-, ЭПР-спектроскопии и ДТА.

Заявленный вклад авторов

Четверикова А. Г. – концепция исследования, анализ результатов, анализ ЭПР-спектроскопии, вывод структурной формулы, написание и редактирование текста. Макаров В. Н. – анализ результатов, проведение дифференциально-термического анализа, построение графиков, написание и редактирование текста. Каныгина О. Н. – анализ результатов, развитие методологии, анализ морфологии частиц, написание и редактирование текста. Серегин М. М. – проведение анализа ИК- и КР-спектроскопии. Строганова Е. А. – проведение рентгенофлуоресцентного анализа и КР-спектроскопии.

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. Гревцев В. А., Лыгина Т. З. Морфологические и структурные особенности природных, активированных и синтезированных веществ. *Вестник Казанского технологического университета*. 2010;(8): 236–249. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15240366>
2. Клепиков М. С. *Исследование физико-химических свойств каолинов Полетаевского месторождения Челябинской области и керамических материалов на их основе*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Челябинск: 2012. 23 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/issledovanie-fiziko-khimicheskikh-svoistv-kaolinov-poletaevskogo-mestorozhdeniya-chelyabinsk>
3. Верещагин В. И., Шаталов П. И., Могилевская Н. В. Бесспектовая технология диоксидовых керамических диэлектриков на основе безжелезистого диоксидового сырья Слюдянского месторождения. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2006;(8): 33–35. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16501015>
4. Worasith N., Goodman B. A., Neampun J., Jeyachoke N., Thiravetyan P. Characterization of modified kaolin from the Ranong deposit Thailand by XRD, XRF, SEM, FTIR and EPR techniques. *Clay Minerals*. 2011;46(4): 539–559. <https://doi.org/10.1180/claymin.2011.046.4.539>
5. García-Tojal J., Iriarte E., Palmero S., ... Muñoz P. Phyllosilicate-content influence on the spectroscopic properties and antioxidant capacity of Iberian Cretaceous clays. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2021;(251): 119472. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119472>
6. Chen J., Min Fan-fei, Liu Ling-yun, Jia Fei-fei. Adsorption of methylamine cations on kaolinite basal surfaces: A DFT study. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2020;56(2): 338–349. <https://doi.org/10.37190/ppmp/117769>
7. Worasith N., Ninlaphurk S. Mungrayaban H., Wen D., Goodman B. *Characterization of paramagnetic centres in clay minerals and free radical surface reactions by EPR spectroscopy*. 2014. Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/292536710>
8. Четверикова А. Г., Каныгина О. Н., Филляк М. М. *Структурные трансформации в оксидах, составляющих природные глины, под воздействием СВЧ-поля*. Оренбург: Изд-во ОГУ; 2021. 204 с.
9. Насиров Р. Н., Саматов И. Б., Слюсарев А. П., Насиров А. Р. Комплексное минералогическое и литологическое исследование осадочных нефтегазоносных пород прикаспийского региона методом ЭПР, ИК-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и термического анализа. *Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия геологии и технических наук*. 2018;(4): 174–185. Режим доступа: <http://geolog-technical.kz/images/pdf/g20184/174-185.pdf>
10. Rutherford D. W., Chiou C. T., Eberl D. D. Effects of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*. 1997;45(4): 534–543. <https://doi.org/10.1346/ccmn.1997.0450405>
11. Balan E., Allard T., Boizot B., Morin G., Muller J. P. Quantitative measurement of paramagnetic Fe³⁺ in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*. 2000;48(4): 439–445. <https://doi.org/10.1346/ccmn.2000.0480404>
12. Gaite J. M., Ermakoff P., Allard T., Müller J. P. Paramagnetic Fe³⁺: a sensitive probe for disorder in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*. 1997;45(4): 496–505. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450402>
13. Dobosz B., Krzyminiewski R. Characteristic of paramagnetic centres in burnt clay and pottery by the EPR method. *Radiation measurements*. 2007;42(2): 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2006.11.003>
14. Goodman B. A., Worasith N., Deng W. EPR spectra of a new radiation-induced paramagnetic centre in kaolins. *Clay Minerals*. 2016;51(5): 707–714. <https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.5.01>
15. Чибилёв А. А., Петрищев В. П., Климентьев А. И., ... Рычко О. К. *Географический атлас Оренбургской области*. М.: ООО «Издательство ДИК»; 1999. 96 с.
16. Кадырбаков И. Х., Исинбаев А. В., Зубаиров Р. Р. Особенности строения залежей элювиальных каолинов Ковыльного месторождения Оренбургской области (по результатам разведки). *Практика геологов на производстве. Сборник трудов VI Всероссийской студенческой научно-практической конференции, посвященной Году науки и технологий. Ростов-на-Дону – Таганрог, 2021*. Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета; 2021. с. 36–38.
17. Васянов Г. П., Горбачев Б. Ф., Чечулина Ю. В., Шмельков Н. Т. Месторождение элювиальных каолинов Ковыльное на востоке Оренбургской области. *Отечественная геология*. 2012;(4): 11–19. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17789124>
18. Каныгина О. Н., Четверикова А. Г., Алпысбаева Г. Ж., ... Гуныков, В. В. Характеристика каолиновых глин месторождения Светлинского района Оренбургской области. *Стекло и керамика*. 2020;(9): 34–40. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44719685>
19. Четверикова А. Г., Каныгина О. Н., Алпысбаева Г. Ж., Юдин А. А., Сокабаева С. С. Инфракрасная спектроскопия как метод определения структурных откликов природных глин на СВЧ-воздействие. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019; 21(3): 446–454. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1155>

20. Осипов В. И., Соколов В. Н. *Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств*. М.: Геос; 2013. 578 с.
21. ГОСТ 21216-2014. Сырье глинистое. Методы испытаний: утвержден и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 25 мая 2014 г. № 45-2014): дата введения 2015-07-01. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200115068>
22. Четверикова А. Г., Четверикова Д. К. Трансдукция методов кристаллохимии в физику материалов. *Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры. Сборник материалов Всероссийской научно-методической конференции, Оренбург, 26–27 января 2022 года*. Оренбург: Изд-во Оренбургского государственного университета; 2022. с. 2939–2942.
23. ISO 21822:2019(en). Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics). Measurement of iso-electric point of ceramic powder. This document was prepared by Technical Committee ISO/TC 206, Fine ceramics. Режим доступа: <https://www.iso.org/obp/ui>
24. Четверикова А. Г. Определение гранулометрического состава и электрокинетического потенциала порошков филлосиликатов методом фотонной корреляционной спектроскопии. *Измерительная техника*. 2021;(11): 67–72. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2020-11-67-72>
25. ISO 24235:2007(en). Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics). Determination of particle size distribution of ceramic powders by laser diffraction method. ISO 24235 was prepared by Technical Committee ISO/TC 206, Fine ceramics. Режим доступа: <https://www.iso.org/obp/ui>
26. ГОСТ 9169-2021. Сырье глинистое для керамической промышленности. Классификация: принят Межгосударственной научно-технической комиссией по стандартизации, техническому нормированию и оценке соответствия в строительстве (МНТКС) (протокол от 30 июня 2021 г. № 141-П): дата введения 2022-04-01. Режим доступа: https://allgosts.ru/81/060/gost_9169-2021
27. Беккер Ю. *Спектроскопия*. М.: Техносфера; 2009. 528 с.
28. Hall P. L. The application of electron spin resonance spectroscopy to studies of clay minerals: I. Isomorphous substitutions and external surface properties. *Clay Minerals*. 1980;15(4): 321–335. <https://doi.org/10.1180/claymin.1980.015.4.01>
29. Бортников Н. С., Минеева Р. М., Савко А. Д., ... Сперанский А. В. История каолинита в коре выветривания и связанных с ней месторождениях глин по данным ЭПР. *Доклады академии наук*. 2010;433(2): 227–230. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15110042>
30. Babinska J., Dyrek K., Wyszomirski, P. EPR study of paramagnetic defects in clay minerals. *Mineralogia*. 2007;38(2): 125. <https://doi.org/10.2478/v10002-007-0021-x>
31. Liu Y., Huang Q., Zhao L., Lei S. Influence of kaolinite crystallinity and calcination conditions on the pozzolanic activity of metakaolin. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi-Mineral Resources Management*. 2021: 39–56. <https://doi.org/10.24425/gsm.2021.136295>
32. Escalera E., Antti M.L., Odén M. Thermal treatment and phase formation in kaolinite and illite based clays from tropical regions of Bolivia. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing. 2012;31(1): <https://doi.org/10.1088/1757-899X/31/1/012017>
33. Stoch L. Significance of structural factors in dehydroxylation of kaolinite polytypes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1984;29(5): 919–931. <https://doi.org/10.1007/bf02188838>
34. Гурьева В.А. *Физико-химические исследования использования дунитов в декоративно-отделочной керамике*. Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ: 2007. 129 с.
35. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р., Гайфуллин А.Р., Морозов В.П. Дегидратация глин различного минерального состава при прокаливании. *Известия КГАСУ*. 2016;4(38): 388–394.
36. Janotka I., Puertas F., Palacios M., Kulifayová M., Varga C. Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties. *Construction and Building Materials*. 2010;24(5): 791–802. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.10.028>
37. Tironi A., Trezza M.A., Irassar E.F., Scian A.N. Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity. *Procedia Materials Science*. 2012;(1): 343–350. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.046>
38. Khang V.C., Korovkin M.V., Ananyeva L.G. Identification of clay minerals in reservoir rocks by FTIR spectroscopy. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing. 2016;43(1): 012004.
39. Rosa M.S.L., Silva R.A.O., Sousa P.E., do Nascimento R.T., Knoerzer T., Santos M.R.M.C. Doxazosin adsorption in natural, expanded, and organophilized vermiculite-rich clays. *Cerâmica*. 2022;68(385): 75–83. <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683853175>
40. Fricke H.H., Mattenklott M., Parlar H., Hartwig A. Method for the determination of quartz and cristobalite [Air Monitoring Methods, 2015]. *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety: Annual Thresholds and Classifications for the Workplace*. 2002;1(1): 401–436. <https://doi.org/10.1002/3527600418.am0sio2fste2015>
41. Tosoni S., Doll K., Ugliengo P. Hydrogen bond in layered materials: structural and vibrational prop-

erties of kaolinite by a periodic B3LYP approach. *Chemistry of Materials*. 2006;18(8): 2135–2143.

42. Jovanovski G., Makreski P. Minerals from macedonia. XXX. Complementary use of vibrational spectroscopy and x-ray powder diffraction for spectro-structural study of some cyclo-, phyllo- and tectosilicate minerals. A review. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2016;35(2): 125–155. <https://doi.org/10.20450/mjccce.2016.1047>

43. Saikia B.J., Parthasarathy G., Borah, R.R., Borthakur R. Raman and FTIR spectroscopic evaluation of clay minerals and estimation of metal contaminations in natural deposition of surface sediments from Brahmaputra river. *International Journal of Geosciences*, 2016;7(7): 873–883.

44. Samyn, P., Schoukens, G., Stanssens, D. Kaolinite nanocomposite platelets synthesized by intercalation and imidization of poly (styrene-co-maleic anhydride). *Materials*. 2015;8(7): 4363–4388. <https://doi.org/10.3390/ma8074363>

45. Johnston C.T., Helsen J., Schoonheydt R.A., Bish D.L., Agnew S.F. Single-crystal Raman spectroscopy study of dickite. *American Mineralogist*. 1998;83(1-2): 75–84. <https://doi.org/10.2138/am-1998-1-208>

46. Basu A., Mookherjee M. Intercalation of Water in Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) at Subduction Zone Conditions: Insights from Raman Spectroscopy. *ACS Earth and Space Chemistry*. 2021;5(4): 834–848. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00349>

47. Василевич Р. С., Безносиков В. А., Лодыгин Е. Д. Молекулярная структура гумусовых веществ мерзлотных бугристых торфяников лесотундры. *Почвоведение*. 2019;(3): 317–329. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19010167>

48. Курочкина Г.Н., Керженцев А.С., Соколов О.А. Физико-химическое исследование почв, загрязненных компонентами ракетного топлива. *Почвоведение*. 1999;(3): 359–369.

49. Calas G. Electron paramagnetic resonance. In *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology* (F. C. Hawthorne, Eds.). *Reviews in Mineralogy*. 1988;(1): 513–571.

50. Савко А. Д., Крайнов А. В., Овчинникова М. Ю., Милаш А. В., Новиков В. М. Эпохи формирования кор выветривания и связь с ними месторождений вторичных каолинов и керамических глин в фанерозое Воронежской антеклизы. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*. 2019;(3): 23–34.

51. Гревцев В. А., Лыгина Т. З. Аспекты применения метода электронного парамагнитного резонанса в исследованиях нерудного сырья. *Разведка и охрана недр*. 2010;(8): 34–39.

52. Slay D., Cao D., Ferré E. C., Charilaou M. Ferromagnetic resonance of superparamagnetic nanoparticles: The effect of dipole–dipole interactions. *Journal*

of Applied Physics. 2021;130(11): 113902. <https://doi.org/10.1063/5.0060769>

53. Bertolino L. C., Rossi A. M., Scorzelli R. B., Torem M. L. Influence of iron on kaolin whiteness: An electron paramagnetic resonance study. *Applied Clay Science*. 2010;49(3): 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.04.022>

54. Лютоев В. П., Бурцев И. Н., Салдин В. А., Головатая О. С. ЭПР и ИК-спектроскопия горючих сланцев: вещественный состав и формы локализации тяжелых металлов (Чим-Лоптюгское месторождение, Республика Коми). *Минералогия техногенеза*. 2012;(13): 115–132.

55. Gaite J. M., Ermakoff P., Muller J. P. Characterization and origin of two Fe^{3+} EPR spectra in kaolinite. *Physics and Chemistry of Minerals*. 1993;20(4): 242–247.

56. Djemai A., Balan E., Morin G., Hernandez G., Labbe J. C., Muller J. P. Behavior of paramagnetic iron during the thermal transformations of kaolinite. *Journal of the American Ceramic Society*. 2001;84(5): 1017–1024. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00784.x>

Информация об авторах

Четверикова Анна Геннадьевна, к. ф.-м. н., доцент, декан физического факультета, Оренбургский государственный университет (Оренбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7045-3588>
kr-727@mail.ru

Макаров Валерий Николаевич, к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры физики и методики преподавания физики, Оренбургский государственный университет (Оренбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5749-1427>
makarsvet13@gmail.com

Каныгина Ольга Николаевна, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры химии, Оренбургский государственный университет (Оренбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6501-900X>
onkan@mail.ru

Серегин Михаил Михайлович, химик-аналитик, ООО «Люмэкс-Центрум (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2263-9679>
Sereginmm@lumex.ru

Строганова Елена Алексеевна, к. х. н., доцент кафедры химии, Оренбургский государственный университет (Оренбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6583-516X>
stroganova_helen@mail.ru

Поступила в редакцию 21.10.2022; одобрена после рецензирования 20.12.2022; принята к публикации 15.01.2023; опубликована онлайн 25.06.2023.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.123/.123.8/9:546.57'289'28/22

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11168>

Фазовые равновесия в системе $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ и некоторые свойства твердых растворов

Г. М. Аширов¹, К. Н. Бабанлы¹, Л. Ф. Машадиева¹, Ю. А. Юсиров²,
М. Б. Бабанлы¹✉

¹Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева,
пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан

²Гянджинский государственный университет,
проспект Гейдара Алиева, 187, Гянджа AZ2000, Азербайджан

Аннотация

Фазовые равновесия в системе $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{SiS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ исследованы методами дифференциального термического анализа и рентгенофазового анализа. Построена диаграмма состояния граничного разреза $\text{Ag}_8\text{SiS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$, а также проекция поверхности ликвидуса, изотермическое сечение фазовой диаграммы при 300 К и некоторые политермические разрезы исследуемой системы.

Установлено, что в системе $\text{Ag}_8\text{SiS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ образуются непрерывные ряды твердых растворов между обеими кристаллическими модификациями исходных соединений. Поверхность ликвидуса системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{SiS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ состоит из двух полей, отвечающих первичной кристаллизации высокотемпературных модификаций $\text{HT-Ag}_8\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_6$ и $\text{HT-Ag}_2\text{S}$. На основании данных рентгенофазового анализа были рассчитаны параметры кристаллической решетки для обеих модификаций твердых растворов. Концентрационная зависимость параметров решетки подчиняется правилу Вегарда.

Полученные новые фазы представляют интерес как экологически безопасные материалы с термоэлектрическими свойствами и смешанной ионно-электронной проводимостью.

Ключевые слова: соединения семейства аргиродита, сульфид серебра-германия, сульфид серебра-кремния, фазовые равновесия, твердые растворы, T - x диаграмма, кристаллическая структура

Благодарность: работа выполнена при финансовой поддержке Азербайджанского научного фонда – грант № AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10.

Для цитирования: Аширов Г. М., Бабанлы К. Н., Машадиева Л. Ф., Юсиров Ю. А., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ и некоторые свойства твердых растворов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 292–301. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11168>

For citation: Ashirov G. M., Babanly K. N., Mashadiyeva L. F., Yusirov Y. A., Babanly M. B. Phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ system and some properties of solid solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 292–301. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11168>

✉ Бабанлы Магомед Баба; email: babanlymb@gmail.com

© Аширов Г. М., Бабанлы К. Н., Машадиева Л. Ф., Юсиров Ю. А., Бабанлы М. Б., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Бинарные и более сложные халькогениды меди и серебра являются ценными функциональными материалами [1–3]. Среди этих соединений синтетические аналоги минерала аргиродита с формулой $\text{A}_3\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$ (A-Cu, Ag; B^{IV}-Si, Ge, Sn; X-S, Se, Te) представляют особый интерес как экологически безопасные материалы, обладающие высокими термоэлектрическими характеристиками при низких температурах [4–12]. В то же время эти соединения обладают полупроводниковыми, фотовольтаическими и оптическими свойствами [13–18]. С другой стороны, благодаря особенностям кристаллической структуры этого класса соединений, которая обеспечивает наличие высококонцентрированных и высокоподвижных ионов $\text{Cu}^+(\text{Ag}^+)$, распределенных в жестком анионном каркасе, некоторые аргиродитные фазы обладают высокой ионной проводимостью по катионам меди (серебра), что делает их весьма перспективными для использования при получении фотоэлектродных материалов, электрохимических преобразователей солнечной энергии, ионоселективных сенсоров и т. д. [19–22].

Получение и исследование новых многокомпонентных материалов основано на информации о фазовых равновесиях соответствующих систем и термодинамических свойствах образующихся в них фаз [23–26]. Поскольку большинство соединений семейства аргиродита изоструктурны, вероятность образования твердых растворов в системах, состоящих из этих фаз, высока. В работах [27–34] изучены фазовые равновесия в ряде систем, состоящих из аргиродитных фаз, в которых были обнаружены непрерывные ряды твердых растворов.

Целью этой работы было получение полной картины фазовых равновесий в области составов $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{SiS}_2$.

Исходные соединения системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ достаточно изучены. Соединение Ag_2S плавится конгруэнтно при 1113 К и подвергается полиморфному переходу при 449 и 844 К [35]. Соединение Ag_8SiS_6 плавится конгруэнтно при 1231 К и претерпевает полиморфное превращение при 526 К [36]. Соединение Ag_8GeS_6 плавится конгруэнтно при 1221 К [36] или 1223 К [37]. Температура полиморфного перехода этого соединения составляет 488 К [36] или 496 К [37]. Обе низкотемпературные модификации Ag_8SiS_6 и Ag_8GeS_6 кристаллизуются в ортором-

бической системе (пр. гр. $Pna2_1$) и имеют следующие параметры решетки: Ag_8SiS_6 , $a = 15.024 \text{ \AA}$, $b = 7.428 \text{ \AA}$, $c = 10.533 \text{ \AA}$ [38]; Ag_8GeS_6 , $a = 15.149$, $b = 7.476$, $c = 10.589 \text{ \AA}$ [39].

Высокотемпературные модификации тройных соединений имеют кубическую структуру (пр. гр. $F-43m$) с параметрами: Ag_8SiS_6 , $a = 10.63 \text{ \AA}$ [38]; Ag_8GeS_6 , $a = 10.7 \text{ \AA}$ [40].

О квазибинарных граничных сечениях $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ и $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ сообщалось в работах [35, 46]. Обе системы образуют диаграмму эвтектического типа. Эвтектические смеси кристаллизуются, соответственно, при 1080 К (20 мол. % – Ag_8GeS_6) [35] и 1085 К (24 мол. % – Ag_8SiS_6) [36]. Система $\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ не изучена.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез

Соединения Ag_2S , Ag_8SiS_6 и Ag_8GeS_6 были синтезированы путем сплавления стехиометрических количеств соответствующих элементов высокой степени чистоты (не менее 99.9999 %) в кварцевых ампулах в условиях вакуума (10^{-2} Па). Поскольку давление насыщенных паров серы ($T_{\text{кип}} = 717 \text{ K}$) при температуре плавления всех трех соединений высокое, их синтез проводили в двухзонной печи. Печь постепенно нагревали до температуры на 40–50 К выше температуры плавления синтезируемого соединения. Часть ампулы, находящаяся вне печи, постоянно охлаждалась, за счет чего сера, накопившаяся в виде паров на конце ампулы, конденсировалась и направлялась в зону реакции. После поглощения большей части серы ампула полностью помещалась в печь. Далее ампула выдерживалась в печи в течение 4–5 часов, с последующим охлаждением в режиме выключенной печи.

Синтезированные соединения были идентифицированы методами дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенфазового анализа (РФА). Результаты ДТА соединений Ag_2S , Ag_8SiS_6 и Ag_8GeS_6 показали, что их температуры полиморфного перехода и плавления хорошо согласуются с приведенными выше литературными данными. Рентгенфазовый анализ подтвердил гомогенность синтезированных образцов, а дифрактограммы всех трех соединений согласуются с литературными данными [19–28]. Результаты ДТА и РФА синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Сплавы системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ готовили сплавлением синтезированных исходных соединений в различных соотношениях в ваку-

умированных кварцевых ампулах. Для приведения образцов в состояние, максимально близкое к равновесному, их подвергали длительной (500 ч) термической обработке при 900 К. Для каждого состава в системе $Ag_8GeS_6-Ag_8SiS_6$ готовили по два образца, один из которых постепенно охлаждали в режиме выключенной печи после термической обработки, а другой закаливали путем опускания ампулы в холодную воду от 900 К.

2.2. Методы исследования

Все сплавы были проанализированы методами РФА и ДТА. Рентгенофазовый анализ порошков проводили на дифрактометре Bruker D2 PHASER с использованием излучения $CuK\alpha_1$ в диапазоне сканирования $2\theta = 5 \div 75$. Измерения ДТА регистрировали с помощью дифференциально сканирующего калориметра “Netzsch 404 F1 Pegasus system” (в продувочной атмосфере аргона) и многоканальной установки на базе электронного «термопарного регистратора данных ТС-08» (в герметичных кварцевых трубках). Результаты измерений обрабатывали с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus. Точность измерения температуры не превышала ± 2 К.

3. Результаты и их обсуждение

На основании результатов проведенных экспериментов и литературных данных о составляющих двойных систем $Ag_2S-Ag_8GeS_6$ и $Ag_2S-Ag_8SiS_6$ была получена полная картина фазовых равновесий в системе $Ag_2S-Ag_8GeS_6-Ag_8SiS_6$.

3.1. Граничная система $Ag_8SiS_6-Ag_8GeS_6$

По результатам ДТА и РФА построена фазовая диаграмма системы $Ag_8SiS_6-Ag_8GeS_6$. Как

видно из рис. 1, между низкотемпературными (γ -фаза) и высокотемпературными модификациями (δ -фаза) исходных соединений образуются непрерывные ряды твердых растворов. Стоит отметить, что несмотря на то, что температуры плавления (1231 и 1218 К) и полиморфного превращения (512 и 491 К) исходных соединений очень близки, экстремумы на ликвидусе, солидусе и кривых фазового перехода $\delta \leftrightarrow \gamma$ не наблюдаются.

Использованием компьютерной программы TOPAS 3.0 были рассчитаны параметры решетки тройных соединений и твердых растворов. Результаты приведены в табл. 1.

Соединения Ag_8GeS_6 и Ag_8SiS_6 имеют орторомбическую структуру при комнатной температуре (пр. гр. $Pna2_1$). Высокотемпературные модификации обоих соединений кристаллизуются в кубической структуре (пр. гр. $F-43m$). В табл. 1 приведены температуры тепловых эффектов и

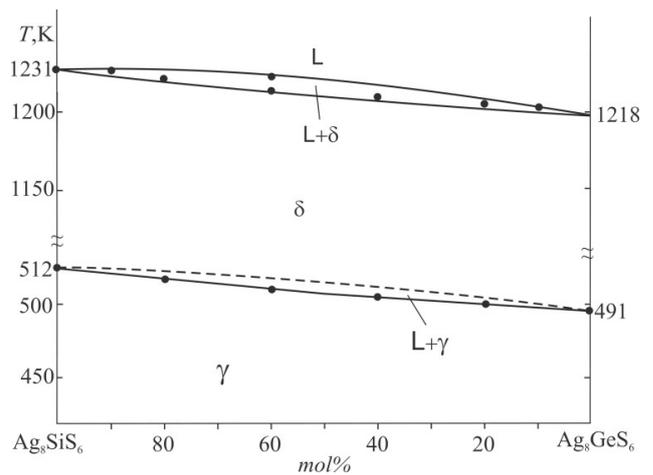


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $Ag_8SiS_6-Ag_8GeS_6$

Таблица 1. Результаты ДТА и РФА для системы $Ag_8SiS_6 - Ag_8GeS_6$

Содержание Ag_8GeS_6 , мол. %	Температуры эффектов по данным ДТА, К	Низкотемпературная фаза, полученная медленным охлаждением до 298 К Параметры решетки, Å (Пр.гр. $Pna2_1$)			Высокотемпературная фаза, полученная закаливанием от 900 К Параметры решетки, Å (Пр.гр. $F-43m$)
		a	b	c	a
0 (Ag_8SiS_6)	512 ; 1231	15.0264	7.4384	10.5311	10.6225
10	510 ; 1229	15.0524	7.4439	10.5411	10.6348
20	506 ; 1227	15.0751	7.4412	10.5429	10.6436
40	503 ; 1225-1228	15.0926	7.4523	10.5562	10.6552
60	499 ; 1223	15.0962	7.4601	10.5626	10.6785
80	497 ; 1121	15.1265	7.4694	10.5774	10.6935
90	494 ; 1219	15.1345	7.4705	10.5823	10.7026
100	491 ; 1218	15.1442	7.4713	10.5912	10.7124

параметры кристаллических решеток исходных соединений и твердых растворов.

Были построены графики зависимости параметров кристаллической решетки от концентрации (рис. 2). Как видно, параметры решетки обеих модификаций твердых растворов изменяются линейно при замещении $\text{Ge} \leftrightarrow \text{Si}$, т. е. соблюдается правило Vegarda.

На рис. 3 представлены порошковые дифрактограммы термически обработанных и медленно охлажденных сплавов. Как видно, все промежуточные сплавы имеют такую же дифракционную картину, как и исходные соединения. Это свидетельствует об образовании непрерывного ряда твердых растворов в системе $\text{Ag}_8\text{SiS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ между низкотемпературными модификациями исходных соединений при комнатной температуре во всем диапазоне концентраций. Наблюдается небольшой сдвиг дифракционных линий в сторону малых углов при замещении $\text{Si} \rightarrow \text{Ge}$. Это связано с тем, что ионный радиус германия больше, чем у кремния.

На рис. 4 представлены порошковые рентгенограммы сплавов $\text{Ag}_8\text{SiS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, закаленных от 900 К. Анализ рентгенограмм закаленных сплавов показывает образование непрерывного ряда твердых растворов между высокотемпера-

турными модификациями. Как видно, дифрактограммы закаленных сплавов имеют характерную для кубической структуры дифракционную картину.

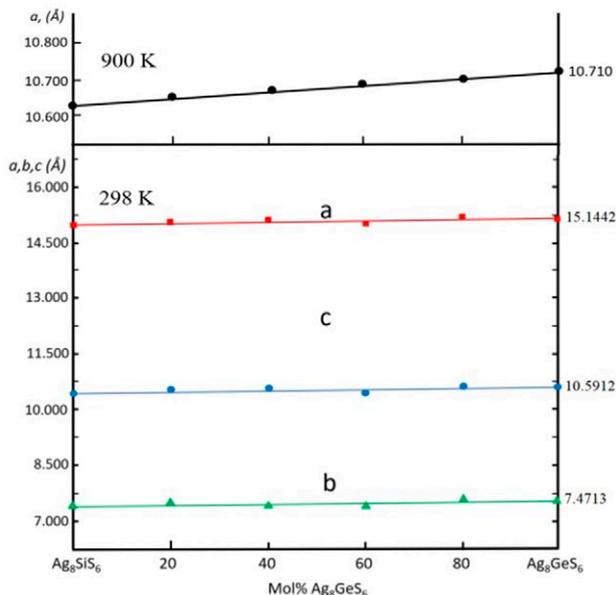


Рис. 2. Зависимости параметров решетки низкотемпературной (стабильной при комнатной температуре) и высокотемпературной модификаций твердых растворов $\text{Ag}_8\text{SiS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ от состава

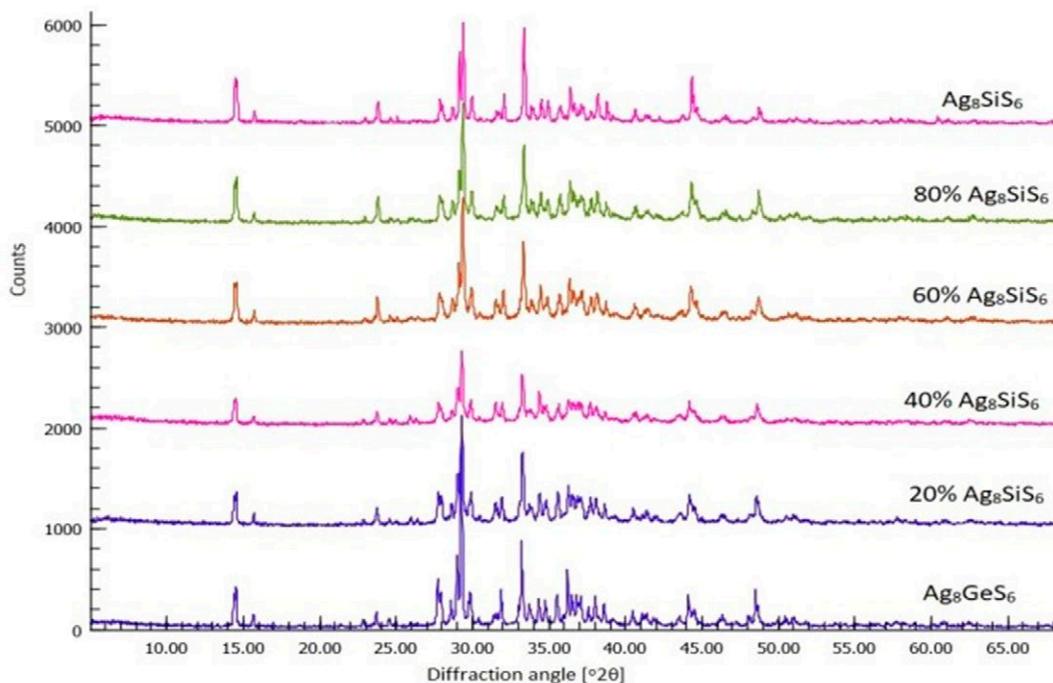


Рис. 3. Порошковые рентгенограммы сплавов $\text{Ag}_8\text{SiS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ (медленно охлажденные до комнатной температуры образцы)

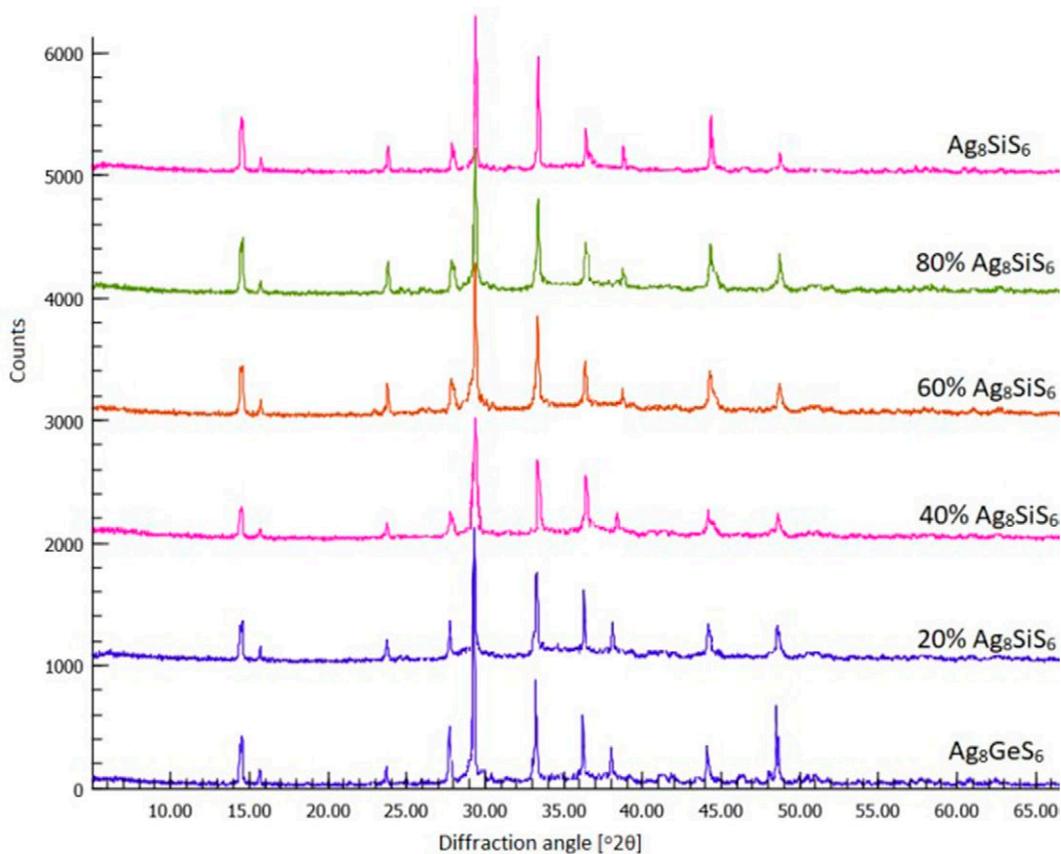


Рис. 4. Порошковые рентгенограммы сплавов $\text{Ag}_8\text{SiS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ (образцы, закаленные от 900 К)

3.2. Твердофазные равновесия в системе $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ при 300 К

На основании результатов РФА ряда равновесных сплавов в пределах концентрационного треугольника $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ и фазовых диаграмм граничных квазибинарных систем построена диаграмма твердофазных равновесий этой системы при 300 К (рис. 5). Образование γ -фазы в граничной системе $\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ и отсутствие других фаз в концентрационном треугольнике приводит к образованию двухфазного поля $\alpha' + \gamma$ (где α' – твердый раствор, образующийся на основе низкотемпературного Ag_2S). Между α' - и γ -фазами образуются коннодные линии. Методом РФА определены фазовые составы сплавов системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ при комнатной температуре. На рис. 5 отмечены также исследуемые вертикальные разрезы и сплавы. К примеру, на рис. 6 представлены дифрактограммы и фазовые составы сплавов 1 и 2 из рис. 5. Как видно, дифрактограммы обоих сплавов состоят из суммы дифракционных линий низкотемпературной модификации Ag_2S и γ -фазы.

3.3. Проекция поверхности ликвидуса системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$

Проекция поверхности ликвидуса этой системы состоит из двух полей, которые соответствуют первичной кристаллизации δ -фазы и α -твердых растворов на основе высокотемпературной модификации соединения Ag_2S (рис. 7). Эти поля ограничены моновариантной эвтектической кривой e_1e_2 :

$$L \leftrightarrow \alpha + \delta. \tag{1}$$

3.4. Некоторые политермические сечения

Разрез $\text{Ag}_2\text{S}-[\text{A}]$ ($[\text{A}]$ – твердый раствор $\text{Ag}_8\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{Se}_6$). Ликвидус этого разреза (рис. 8) состоит из двух кривых, отвечающих первичной кристаллизации α - и δ -твердых растворов. Процесс кристаллизации заканчивается образованием двухфазного поля $\alpha + \delta$. Ниже ликвидуса кристаллизация протекает по эвтектической реакции (1). Поскольку температуры эвтектических равновесий e_1 и e_2 на граничных системах $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ и $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ отличаются незначительно (рис. 7), температурный ин-

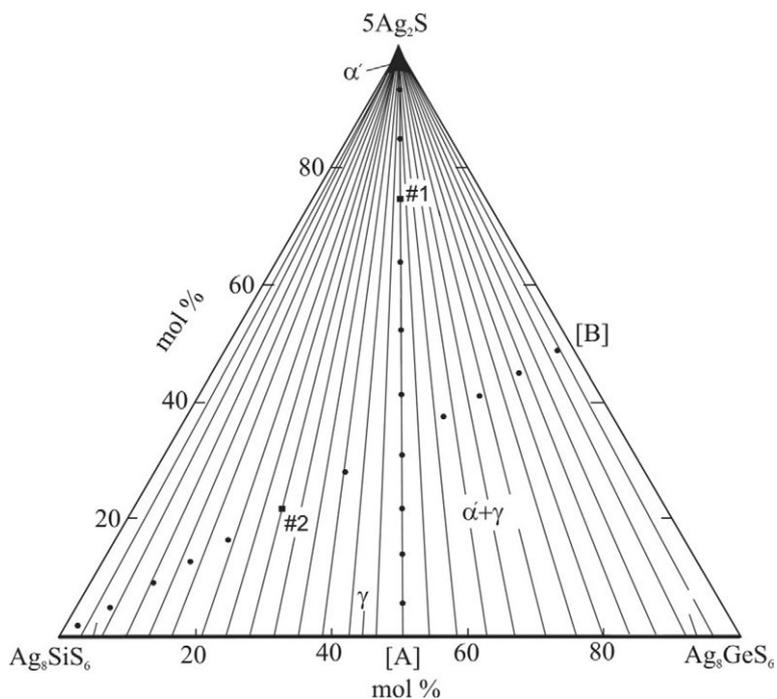


Рис. 5. Изотермический разрез системы $\text{Ag}_8\text{SiS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_2\text{S}$ при 300 К

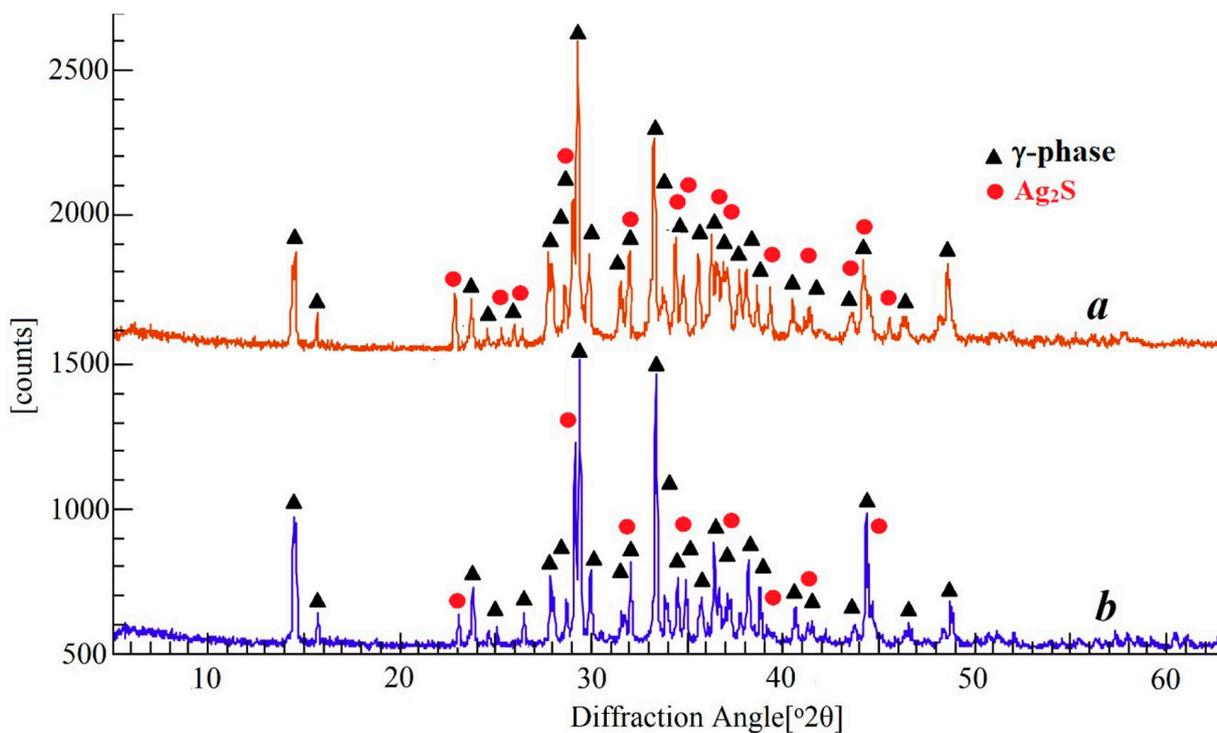


Рис. 6. Порошковые рентгенограммы (300 К) сплавов $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{SiS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$: а – сплав № 1 и б – сплав № 2 на рис. 5

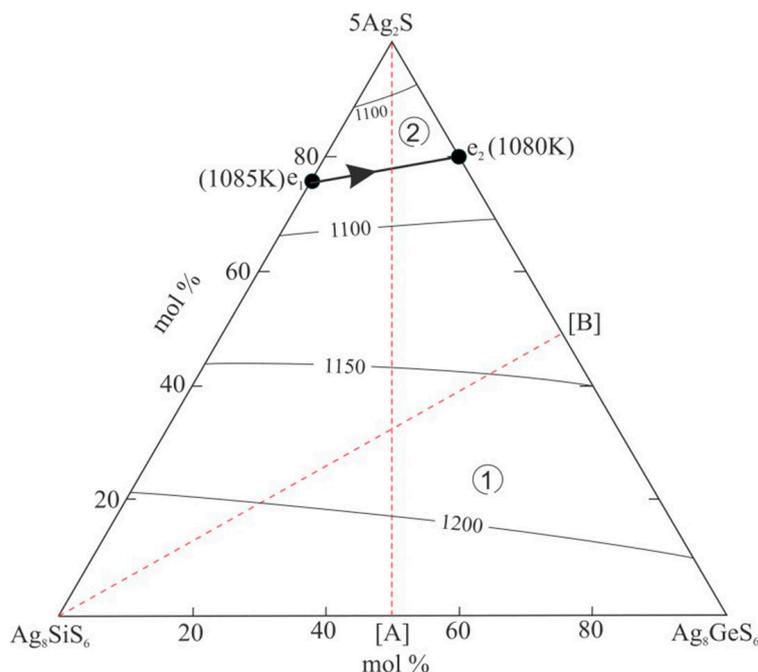


Рис. 7. Проекция поверхности ликвидуса системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$. Поля первичной кристаллизации: 1 (δ), 2 (α). Штриховыми линиями обозначены изученные разрезы

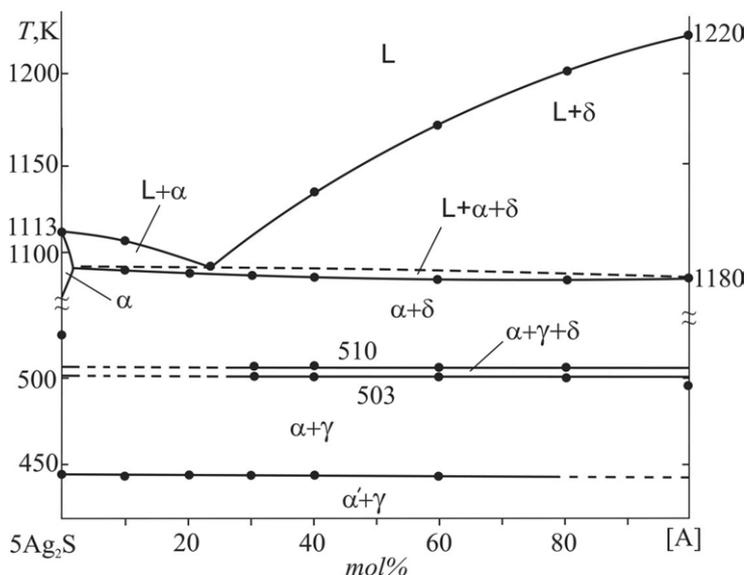


Рис. 8. Политермическое сечение $\text{Ag}_2\text{S}-[\text{A}]$ ($[\text{A}]$ – твердый раствор $\text{Ag}_8\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_6$)

тервал этого моновариантного эвтектического равновесия очень мал ($2-3^\circ$). Поэтому на рис. 8 трехфазное поле $L + \alpha + \delta$ ограничено пунктирной линией. Термические эффекты в диапазоне 503–510 К соответствуют моновариантному равновесию $\delta \leftrightarrow \alpha + \gamma$. Область гомогенности на основе высокотемпературной модификации Ag_2S не превышает 5%. Горизонтальная линия при 443 К соответствует полиморфному превращению $\alpha \leftrightarrow \alpha'$.

Разрез $\text{Ag}_8\text{SiS}_6-[\text{B}]$ ($[\text{B}]$ – сплав системы $5\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$, с составом 50 мол. % Ag_8GeS_6). Этот участок целиком находится в области первичной кристаллизации δ -фазы (рис. 9). Сначала из жидкой фазы кристаллизуются δ -твердые растворы. Кристаллизация продолжается по моновариантной эвтектической реакции (1) и заканчивается образованием двухфазной смеси $\alpha + \delta$. Далее протекает моновариантная эвтектическая реакция (512–491) $\delta \leftrightarrow \alpha + \gamma$ и полиморфное превращение Ag_2S (443 К).

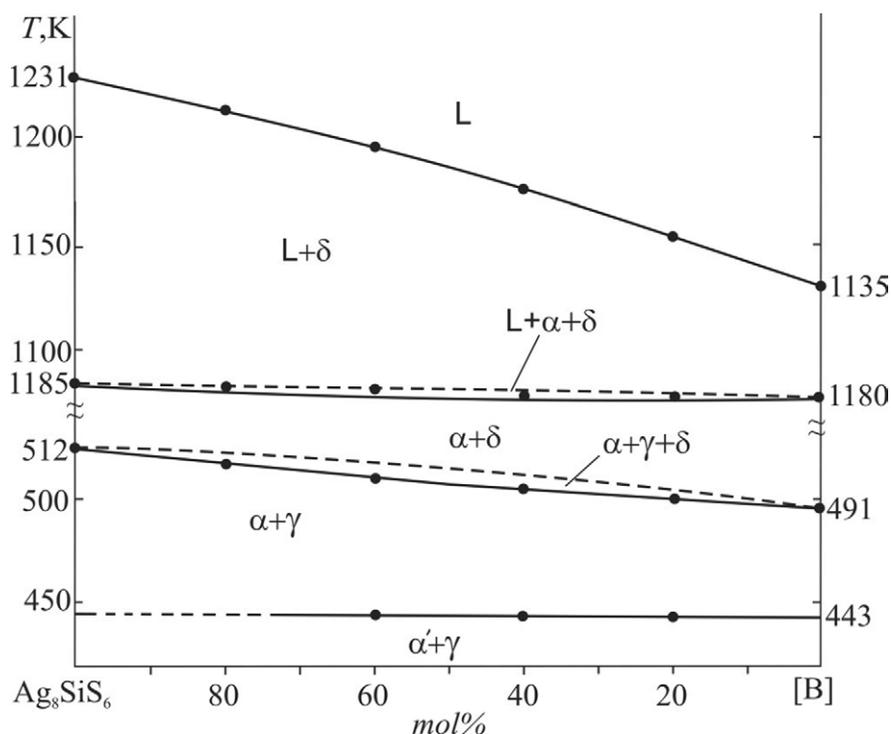


Рис. 9. Политермическое сечение Ag_8SiS_6 -[B]. ([B]- сплав системы $5\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$, содержащий 50 мол. % Ag_8GeS_6)

4. Заключение

Исследованы фазовые равновесия плоскости $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{SiS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ системы $\text{Ag}-\text{Si}-\text{Ge}-\text{S}$. Построены проекция поверхности ликвидуса указанной подсистемы, диаграмма твердофазных равновесий при 300 К, а также два политермических сечения фазовой диаграммы. Установлено, что между обеими кристаллографическими модификациями исходных соединений в граничной системе $\text{Ag}_8\text{SiS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ образуются непрерывные ряды твердых растворов. На основании порошковых дифрактограмм подтверждена гомогенность обоих твердых растворов, определены типы и параметры их кристаллических решеток. Показано, что зависимость параметров решетки от состава подчиняется правилу Вегарда. Полученные новые нестехиометрические фазы представляют особый интерес как экологически безопасные, термоэлектрические и смешанные ионно-электронные проводящие материалы.

Заявленный вклад авторов

Аширов Г. М. – концепция исследования, проведение исследования, синтез соединений, написание статьи, обсуждение результатов. Л. Ф. Машадиева – анализ научной литературы, обсуждение результатов. К. Н. Бабанлы – обсуждение результатов. Юсиров Ю. А. – обсуждение

результатов. М. Б. Бабанлы – концепция исследования, окончательные выводы.

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. Sanghoon X. L., Tengfei L. J., Zhang L. Y. *Chalcogenides: From 3D to 2D and beyond*. Elsevier; 2019. 398 p.
2. Ahluwalia G. K. *Applications of chalcogenides: S, Se, and Te*. Springer; 2016. 461 p.
3. Fujikane M., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S.. Thermoelectric properties of α - and β - Ag_2Te . *Journal of Alloys and Compounds*. 2005;393(1-2): 299–301. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.002>
4. Schwarzmüller S., Souchay D., Günther D., ... Oeckler O. Argyrodite-type $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 2$): temperature-dependent crystal structure and thermoelectric properties. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2018;644(24): 1915–1922. <https://doi.org/10.1002/zaac.201800453>
5. Acharya S., Soni A. High thermoelectric power factor in *p*-type Cu_8GeSe_6 . *DAE Solid State Physics Symposium 2018*. 2019;2115(1): 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.5113463>

6. Li W., Lin S., Ge B., Yang J., Zhang W., Pei Y. Low sound velocity contributing to the high thermoelectric performance of Ag_8SnSe_6 . *Advanced Science*. 2016;3(11): 1600196. <https://doi.org/10.1002/advs.201600196>
7. Ghrib T., Al-Otaibi A. L., Almessiere M. A., Assaker I. B., Chtourou R. High thermoelectric figure of merit of Ag_8SnS_6 component prepared by electrodeposition technique. *Chinese Physics Letters*. 2015;32(12): 127402. <https://doi.org/10.1088/0256-307x/32/12/127402>
8. Jin M., Lin S., Li W., ... Pei Y. Fabrication and thermoelectric properties of single-crystal argyrodite Ag_8SnSe_6 . *Chemistry of Materials*. 2019;31(7): 2603–2610. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00393>
9. Shen X., Yang C.-C., Liu Y., Wang G., Tan H., Tung Y.-H., Zhou X.. High-temperature structural and thermoelectric study of argyrodite Ag_8GeSe_6 . *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;11(2): 2168–2176. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19819>
10. Charoenphakdee A., Kurosaki K., Muta H., Uno M., Yamanaka S. Ag_8SiTe_6 : A new thermoelectric material with low thermal conductivity. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2009;48(1): 01160–01169. <https://doi.org/10.1143/jjap.48.011603>
11. Jiang Q., Li S., Luo Y., Xin J., Li S., Li W., Yang J. Ecofriendly highly robust Ag_8SiSe_6 -based thermoelectric composites with excellent performance near room temperature. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;12(49): 54653–54661. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15877>
12. Fujikane M., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of Ag_8GeTe_6 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2005;396(1-2): 280–282. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.038>
13. Semkiv I., Ilchuk H., Pawlowski M., Kusnezh V. Ag_8SnSe_6 argyrodite synthesis and optical properties. *Opto-Electronics Review*. 2017;25(1): 37–40. <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.04.002>
14. Lu C.-L., Zhang L., Zhang Y.-W., Liu S.-Y., Mei Y. Electronic, optical properties, surface energies and work functions of Ag_8SnS_6 : First-principles method. *Chinese Physics B*. 2015;24(1): 017501. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/24/1/017501>
15. Boon-on P., Aragaw B. A., Lee C.-Y., Shi J.-B., Lee M.-W. Ag_8SnS_6 : a new IR solar absorber material with a near optimal bandgap. *RSC Advances*. 2018;8(69): 39470–39476. <https://doi.org/10.1039/c8ra08734b>
16. Brammertz G., Vermang B., ElAnzeery H., Sahayaraj S., Ranjbar, S., Meuris M., Poortmans J. Fabrication and characterization of ternary Cu_8SiS_6 and Cu_8SiSe_6 thin film layers for optoelectronic applications. *Thin Solid Films*. 2016;616: 649–654. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.09.049>
17. Acharya S., Pandey J., Soni A. Enhancement of power factor for inherently poor thermal conductor Ag_8GeSe_6 by replacing Ge with Sn. *ACS Applied Energy Materials*. 2019;2(1): 654–660. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01660>
18. Tim B., Riley H., Bjoern W., ... Wolfgang G. Z. Considering the role of ion transport in diffuson-dominated thermal conductivity. *Advanced Energy Materials*. 2022;12: 2200717. <https://doi.org/10.1002/aenm.202200717>
19. Hull S., Berastegui P., Grippa A. Ag^+ diffusion within the rock-salt structured superionic conductor $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005;17(7): 1067–1084. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/7/002>
20. Heep B. K., Weldert K. S., Krysiak Y., ... Tremel W. High electron mobility and disorder induced by silver ion migration lead to good thermoelectric performance in the argyrodite Ag_8SiSe_6 . *Chemistry of Materials*. 2017;29(11): 4833–4839. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00767>
21. Boucher F., Evain M., Brec R. Distribution and ionic diffusion path of silver in $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeTe}_6$: A temperature dependent anharmonic single crystal structure study. *Journal of Solid State Chemistry*. 1993;107(2): 332–346. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1356>
22. Sardarly R. M., Ashirov G. M., Mashadiyeva L. F., ... Babanly M. B. Ionic conductivity of the Ag_8GeSe_6 compound. *Modern Physics Letters B*. 2023;36(32): 2250171. <https://doi.org/10.1142/S0217984922501718>
23. West D. R. F. *Ternary phase diagrams in materials science*. 3rd edition. CRC Press; 2019. 236 p.
24. Saka Hiroyasu. *Introduction to phase diagrams in materials science and engineering*. World Scientific Publishing Company; 2020. 188 p. <https://doi.org/10.1142/11368>
25. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Taghiyev D. B., Yusibov Y. A. Some issues of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenide systems by the EMF method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64(13): 1649–1671. <https://doi.org/10.1134/s0036023619130035>
26. Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Tagiev D. B., Babanly M. B. Physicochemical aspects of development of multicomponent chalcogenide phases having the Tl_5Te_5 structure: A Review. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018;63(13): 1703–1730. <https://doi.org/10.1134/s0036023618130041>
27. Mashadiyeva L. F., Alieva Z. M., Mirzoeva R. D. Yusibov Yu. A. A., Shevel'kov V., Babanly M. B. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$ system. *Journal of Inorganic Chemistry*. 2022;67: 670–682. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050126>
28. 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 $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-x\text{Sex}$

solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;691: 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.251>

29. Alverdiev I. J., Bagheri S. M., Aliyeva Z. M., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$ system and thermodynamic properties of $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_6$ solid solutions. *Inorganic Materials*. 2017;53(8), 786–796. <https://doi.org/10.1134/s0020168517080027>

30. Aliyeva Z. M., Bagheri S. M., Aliev Z. S., Alverdiev I. J., Yusibov Y. A., Babanly M. B. The phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;611: 395–400. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.112>

31. Bagheri S. M., Imamaliyeva S. Z., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. Phase equilibria in the $\text{Ag}_8\text{SnS}_6-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ system. *International Journal of Advanced Scientific and technical Research (India)*. 2014;4(2): 291–296.

32. Bayramova U. R., Poladova A. N., Mashadiyeva L. F. Synthesis and X-RAY study of the $\text{Cu}_8\text{Ge}_{(1-x)}\text{Si}_x\text{S}_6$ solid solutions. *New Materials, Compounds & Applications*. 2022;6(3): 276–281.

33. Alieva Z. M., Bagkheri S. M., Alverdiev I. J., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Phase equilibria in the pseudoternary system $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$. *Inorganic Materials*. 2014;50(10): 981–986. <https://doi.org/10.1134/s002016851410001x>

34. Ashirov G. M. Phase equilibria in the $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6-\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2022;1: 89–93. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-1-89-93>

35. Olekseyuk I. D., Kogut Y. M., Fedorchuk A. O., Piskach L. V., Gorgut G. P., Parasyuk O. V. The $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ system and Ag_2GeS_3 crystal structure. *Naukovyi visnyk Volyns'koho Natsional'noho Universytetu im. Lesi Ukrainky. Neorhanichna Khimiia*. 2010;16: 25–33.

36. Venkatraman M., Blachnik R., Schlieper A. The phase diagrams of $\text{M}_2\text{X}-\text{SiX}_2$ (M is Cu, Ag; X is S, Se). *Thermochimica Acta*. 1995;249: 13–20. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)90666-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)90666-5)

37. Mikolaichuk A. G., Moroz N. V. T-x diagram of the Ag-Ge-S system in the $\text{Ag}-\text{Ge}-\text{GeS}_2-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}$ region: The glassy crystalline state of alloys. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010;55(1): 87–92. <https://doi.org/10.1134/S0036023610010171>

38. Krebs B., Mandt J. Zur Kenntnis des argyrodit-strukturtyps: die kristallstruktur von Ag_8SiS_6 / The argyrodite structure type : The crystal structure of Ag_8SiS_6 . *Zeitschrift Für Naturforschung B*. 1977;32(4): 373–379. <https://doi.org/10.1515/znB-1977-0404>

39. Eulenberger G. Die kristallstruktur der tiefemperatormodifikation von Ag_8GeS_6 – synthetischer argyrodit. *Monatsheft für Chemie*. 1977;108: 901–913. <https://doi.org/10.1007/BF00898056>

40. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M= Si, Ge, Sn et X= S, Se, Te). *Bull. Soc. Chim. France*. 1968;6: 2263–2275.

Информация об авторах

Аширов Гарай М., аспирант, н. с. Института катализа и неорганической химии имени академика Муртузы Нагиева (Баку, Азербайджан). <https://orcid.org/0000-0001-5050-9858>
garayasirov@gmail.com

Бабанлы Камала Н., к. х. н., с. н. с. Института катализа и неорганической химии имени академика Муртузы Нагиева (Баку, Азербайджан). <https://orcid.org/0000-0002-3275-5833>
leylafm@rambler.ru

Машадиева Лейла Фархад, к. х. н., с. н. с. Института катализа и неорганической химии имени академика Муртузы Нагиева (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-2357-6195>
leylafm76@gmail.com

Юсубов Юсиф А., д. х. н., профессор, ректор Гянджинского государственного университета <https://orcid.org/0000-0003-4081-6170>
babanlymb@gmail.com

Магомед Б. Бабанлы, д. х. н., профессор, член-корреспондент Национальной академии наук Азербайджана, исполнительный директор Института катализа и неорганической химии имени академика Муртузы Нагиева (Баку, Азербайджан).

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

Поступила в редакцию 05.10.2022; одобрена после рецензирования 24.11.2022; принята к публикации 15.15.2022; опубликована онлайн 25.06.2023.



Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

АННОТАЦИИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11098>

Biocatalysts based on papain associates with chitosan nanoparticles

S. S. Goncharova¹, Yu. A. Redko¹, M. S. Lavlinskaya^{1,2}, A. V. Sorokin^{1,2}, M. G. Holyavka^{1,2}, M. S. Kondratyev^{1,3}, V. G. Artyukhov¹

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Sevastopol State University,

33 Universitetskaya st., Sevastopol 299053, Russian Federation

³Institute of Cell Biophysics of Russian Academy of Sciences, 3 Institutskaya st., Pushchino 142290, Russian Federation

Abstract

The research purpose was to develop and study biocatalysts based on papain associates with chitosan nanoparticles. We obtained medium and high molecular weight chitosan nanoparticles, both with and without ascorbic acid.

When the papainnanoparticles complexes with ascorbic acid were formed, the catalytic activity of the enzyme increased by 3 % for medium molecular weight chitosan and by 16 % for high molecular weight chitosan. After 168 hours of incubation in 0.05 M of Tris-HCl buffer (pH 7.5) at 37 °C, the free enzyme retained 15% of its catalytic activity, whereas its associates with chitosan nanoparticles exhibited ~ 30%. The papain complex with chitosan nanoparticles and ascorbic acid exhibited 40% of the enzyme catalytic activity.

We simulated the bonds and interactions within the chitosan-ascorbic acid-papain complex. The proposed biocatalysts have high prospects for effective use in cosmetology, biomedicine, and pharmacy.

Keywords: Nanoparticles, Papain, Chitosan, Association

Acknowledgements: The study was supported by Russian Science Foundation grant (project No. 21-74-20053, complexation of nanoparticles with enzymes).

For citation: Goncharova S. S., Redko Yu. A., Lavlinskaya M. S., Sorokin A. V., Holyavka M. G., Kondratyev M. S., Artyukhov V. G. Biocatalysts based on papain associates with chitosan nanoparticles. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 173–181. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11098>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11099>

Trap state and exciton luminescence of colloidal PbS quantum dots coated with thioglycolic acid molecules

I. G. Grevtseva, M. S. Smirnov, K. S. Chirkov, O. V. Ovchinnikov

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

This work presents the results of studying the IR luminescence of colloid PbS quantum dots coated with molecules of thioglycolic acid.

Luminescence of the sample was recorded using the InGaAs image sensor PDF 10C/M (ThorlabsInc., USA) and a diffraction monochromator with 600 mm⁻¹ grating. To study the temperature dependence of luminescence, the sample was cooled in a nitrogen cryostat down to 80 K. A redistribution of the luminescence intensity between two peaks (1100 and 1280 nm) was identified upon a decrease in temperature. It was shown that an exciton absorption peak was present in the excitation spectrum for the short-wave luminescence peak, and the Stokes shift was $\Delta E_{\text{stokes}} \sim 0.1$ eV. On the contrary, the exciton peak was absent in the luminescence excitation spectrum of the long-wave band, and its red boundary was shifted towards the short-wave region, that provided the Stokes shift of more than 0.3 eV.

It was concluded that the short-wave luminescence band appeared as a result of the radiative annihilation of an exciton, while the long-wave band appeared due to the recombination of charge carriers at trap states. Trap state luminescence was effectively excited upon direct absorption of the radiation by the luminescence centre. A three-level diagram was suggested that determined the IR luminescence of colloid PbS quantum dots coated with thioglycolic acid molecules.

Keywords: Lead sulphide quantum dots, Luminescence spectra, Excitation spectra

Funding: The study was supported by Russian Science Foundation grant No. 22-12-00232, <https://rscf.ru/project/22-12-00232/>

Acknowledgements: The results of transmission electron microscopy using a Libra 120 microscope were obtained with the help of the equipment of the Centre for Collective Use of Voronezh State University.

For citation: Grevtseva I. G., Smirnov M. S., Chirkov K. S., Ovchinnikov O. V. Trap state and exciton luminescence of colloidal PbS quantum dots coated with thioglycolic acid molecules. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 182–189. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11099>



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11100>

Photoelectric response in sandwich structures based on condensed layers of Ag₂S quantum dots passivated with thioglycolic acid

V. S. Gurchenko¹, A. S. Mazinov¹, M. S. Smirnov², I. G. Grevtseva², L. P. Nesterenko², O. V. Ovchinnikov²

¹V. I. Vernadsky Crimean Federal University,

4 prospekt Vernadskogo, Simferopol 295007, Republic of Crimea, Russian Federation

²Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The study is aimed at developing a technique for forming a structure with a Schottky barrier in the form of a multilayer Al-Ag₂S-ITO sandwich structure, which includes a condensate of colloidal Ag₂S quantum dots passivated with thioglycolic acid molecules (Ag₂S/TGA QDs).

The spectral properties were studied using a USB2000+ spectrometer (Ocean Optics, USA) with a USB-DT light source (Ocean Optics, USA). Electrophysical and photoelectric properties of the structures were studied using a Keysight B1500A semiconductor device analyzer (Keysight tech, USA). The study of the temperature dependences of the properties in the temperature range from 300 to 360 K was carried out in a Shielded room (Faraday cage) placed in a muffle furnace. It was found that the conductivity of the Al-Ag₂S-ITO structure is mostly governed by the Schottky barrier at the Al-condensed Ag₂S QD film junction.

At the junction between the condensed Ag₂S QDs film and Al, signs of the formation of a rectifying contact were found.

Under the action of the optical radiation with a wavelength of 650 nm and less, which corresponds to the most probable exciton transition in the UV-Vis absorption of Ag₂S/TGA QDs, an increase in the current was found for the negative branch of the J-V curve.

Keywords: Silver sulfide, Activation energy, Charge carrier mobility, Conduction mechanisms, Schottky barrier

Funding: The work was supported by a grant Russian Science Foundation № 22-12-00232

For citation: Gurchenko V. S., Mazinov A. S., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Nesterenko L. P., Ovchinnikov O. V. Photoelectric response in sandwich structures based on condensed Ag₂S quantum dots passivated with thioglycolic acid. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 190–197. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11100>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11101>

A comparison of the inhibitory activity of 3-alkyl- and 3-hydroxyalkyl-5-amino-1H-1,2,4-triazoles against copper corrosion in chloride-containing environments

D. V. Lyapun, A. A. Kruzhillin, D. S. Shevtsov, A. Yu. Potapov, Kh. S. Shikhaliev

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Copper is widely used as a material for technical solutions in microelectronics, as well as for the manufacture of various heat exchange equipment used in aggressive environments. Corrosion inhibitors are used for the reduction of the corrosive activity of the environment. This article presents the results of a study of the anticorrosion activity of a number of derivatives of the class 3-alkyl- and 3-hydroxyalkyl-5-amino-1H-1,2,4-triazole with respect to copper corrosion in chloride-containing environment. Over the course of the study, 3-alkyl- and 3-hydroxyalkyl-5-amino-1H-1,2,4-triazoles with different lengths of the alkyl substituent were synthesized. The structure of these compounds was confirmed using NMR spectroscopy and HPLC/MS analysis. Based on the results of electrochemical and direct corrosion tests, regularities were established for the inhibitory activity of the obtained compounds in acidic (1% HCl solution) and neutral (borate buffer solution, pH = 7.4) chloride-containing media.

In a neutral media, the greatest protective effect was obtained for 3-propyl-5-amino-1H-1,2,4-triazole **I**, which has the shortest alkyl radical without modification by an OH group. As the concentration increased in the range from 0.01 to 10.0 mmol/L, the inhibitory activity increased. With an increase in the length of the alkyl radical and/or the introduction of an OH group, a decrease or absence of a protective effect was observed. At the same time, in an acidic medium, the introduction of a hydroxyl group into the alkyl substituent of 5-amino-1H-1,2,4-triazole increased anti-corrosion efficiency only with sufficient length of the carbon chain.

The highest protection degree was obtained for 17-(5-amino-1H-1,2,4-triazol-3-yl)heptadecan-7-ol **IV** at a concentration of 10.0 mmol/L and it reached a value of 97%.

Keywords: Metal corrosion, Copper, Corrosion inhibitors, Heterocyclic compounds, Aminotriazoles, Physico-chemical research methods

Funding: The study 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 2023–2025 (project No. FZGU-2022-0003).

Acknowledgements: Analytical and electrochemical studies were performed using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University.

For citation: Lyapun D. V., Kruzhillin A. A., Shevtsov D. S., Potapov A. Yu., Shikhaliev Kh. S. A comparison of the inhibitory activity of 3-alkyl- and 3-hydroxyalkyl-5-amino-1H-1,2,4-triazoles against copper corrosion in chloride-containing environments. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 198–206. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11101>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11102>

Localization of the *E. coli* Dps protein molecules in a silicon wires matrix according to scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy

E. V. Parinova¹, S. S. Antipov^{1,2}, V. Sivakov³, E. A. Belikov¹, O. A. Chuvenkova¹, I. S. Kakuliia¹, S. Yu. Trebunskikh¹, M. S. Skorobogatov¹, R. G. Chumakov⁴, A. M. Lebedev⁴, V. G. Artyukhov¹, S. Yu. Turishchev¹

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh, 394018, Russian Federation

²Institute of Cell Biophysics of the Russian Academy of Sciences,

3 Institutskaya st., Pushchino, 142290, Russian Federation

³Leibniz Institute of Photonic Technology, Department Functional Interfaces,

9 Albert Einstein st., Jena, 07745, Germany

⁴National Research Center "Kurchatov Institute",

1 Akademika Kurchatova pl., Moscow, 123182, Russian Federation

Abstract

The work is related to the study of the morphological features of silicon wires arrays combined with a nanomaterial of natural origin, a bacterial ferritin-like protein Dps, and their relationship with the composition of the surface and interior.

A silicon wires array was formed by metal-assisted wet chemical etching. To obtain recombinant protein, *Escherichia coli* BL21*(DE3) cells were used as producers, and purification was carried out by the chromatography method. The combination of silicon wires with protein molecules was carried out by layering under laboratory conditions, followed by drying. The resulting hybrid material was studied by scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy.

The initial silicon wires array had sharp boundaries on the surface. The diameter of the silicon wires was about 100 nm, while the distances between the wires can vary widely, reaching several hundred nanometres or be less than 100 nanometres, depending on the formation conditions, in the absence of noticeable transition layers. The pores formed in this way are available for filling with protein during deposition. The effectiveness of using the scanning electron microscopy method to study the morphology of the hybrid material "silicon wires – bacterial protein Dps" as well as X-ray photoelectron spectroscopy method together with ion etching for the investigation of the composition and physico-chemical of the hybrid material was demonstrated. Complementary results have shown that the molecular culture, which is a solution of oligomers of the recombinant Dps protein of *E. coli* bacterial cells, can penetrate deep into the pores of the silicon wires array with an extremely developed surface. The possibility of the control of the filling of silicon wires arrays by varying the pore morphology and other modes of formation of structures and their surface has been demonstrated.

The obtained data can be used to study the possibilities of the functionalization of the developed surface of silicon wires by their driven coating with controlled delivery of biohybrid material.

Keywords: Nanostructures, Biomolecules, Hybrid materials, Developed surface, Recombinant ferritin-like protein Dps, Silicon wires, Scanning Electron Microscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy

Funding: The study was supported by Russian Science Foundation (Project 19-72-20180). The work on silicon wire array formation and the methodology of work with protein molecules from *E. coli* cell material was supported under scholarship of the President of Russian Federation SP-189.2021.1 for young scientists.

For citation: Parinova E. V., Antipov S. S., Sivakov V., Belikov E. A., Chuvenkova O. A., Kakuliia I. S., Trebunskikh S. Yu., Skorobogatov M. S., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Artyukhov V. G., Turishchev S. Yu. Localization of the *E. coli* Dps protein molecules in a silicon wires matrix according to scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 207–214. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11102>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11103>

Photosensitising reactive oxygen species with titanium dioxide nanoparticles decorated with PbS quantum dots

A. S. Perepelitsa, S. V. Aslanov, O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, I. G. Grevtseva, A. N. Latyshev, T. S. Kondratenko

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh, 394018, Russian Federation

Abstract

The development of new efficient photocatalysts based on nanostructured materials with a wide range of photosensitivity in visible and near-infra-red regions and high efficiency of reactive oxygen species generation is an important task. The purpose of this project was to establish the possibility of photosensitising the process of generating reactive oxygen species (ROSs) with TiO₂ nanoparticles (NPs) decorated with colloidal PbS quantum dots (QDs) passivated with 3-mercaptopropionic acid (3MPA) as well as the possibility of increasing the spectral sensitivity of synthesised nanoheterosystems into the red region.

The paper analyses the photocatalytic properties of TiO₂ NPs with an anatase structure and average size of 12 nm decorated with colloidal PbS QDs with an average size of 2.7 nm passivated with 3MPA. It also provides structural and spectral substantiation of the formation of TiO₂ NPs – PbS/3MPA QDs nanoheterostructures. Absorption and luminescence techniques were used to establish the efficiency of generating various ROSs by TiO₂ NPs – PbS/3MPA nanoheterostructures and their individual components under excitation in the UV and visible radiation. It was shown that TiO₂ NPs decoration with PbS QDs extends the spectral range of sensitivity to the generation of reactive oxygen species in the UV to 1;100 nm. The study revealed an increased efficiency of hydrogen peroxide generation by nanoheterostructures as compared to individual PbS QDs and TiO₂ nanoparticles.

Keywords: Nanoparticles, Titanium dioxide, Quantum dots, Lead sulphide, Photosensitisation, Reactive oxygen species, Photocatalysis

Funding: The study was conducted within the framework of the state order to higher education institutions (FZGU-2023-0007) and the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under Agreement (N 075-15-2021-1351).

Acknowledgements: The studies of structural properties conducted by the methods of transmission electron microscopy and X-ray diffractometry were carried out using the equipment of the VSU Centre for Collective Use of Scientific Equipment.

For citation: Perepelitsa A. S., Aslanov S. V., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Latyshev A. N., Kondratenko T. S. Photosensitising reactive oxygen species with titanium dioxide nanoparticles decorated with PbS quantum dots. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(0): 215–224. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11103>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11104>

The effect of the synthesis conditions on the crystal structure of palladium(II) oxide nanofilms

A. M. Samoylov¹, S.S. Kopytin¹, S.A. Ivkov¹, E. A. Ratkov¹, E. A. Tutov²

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Voronezh State Technical University,

84 20 letiya Oktyabrya st., Voronezh, 394006, Russian Federation

Abstract

Nanocrystalline films of palladium(II) oxide obtained by oxidation of the initial metallic Pd layers with a thickness of 35 nm on Si (100) substrates in atmospheric air were studied using XRD analysis, TEM, and RHEED.

PdO/SiO₂/Si (100) heterostructures were synthesized in two stages. First, we obtained finely dispersed layers of metallic Pd on SiO₂/Si (100) substrates with an ~ 300 nm SiO₂ buffer layer using thermal sublimation in a high vacuum. The Pd layers were then oxidised in the temperature range $T_{ox} = 620 - 1100$ K in atmospheric air (with the partial pressure of oxygen of about 21 kPa). The study determined that the deformation of the tetragonal crystal structure of homogeneous nanocrystalline PdO films is explained by an increase in the values of lattice parameters with the oxidation temperature. The deformation reaches its maximum values at $T_{ox} \sim 970$ K. Comparison of the obtained results with the earlier data regarding PdO/SiO₂/Si (100) heterostructures synthesized in a dry oxygen atmosphere (with the partial pressure of oxygen of about 101.3 kPa) demonstrated that PdO films synthesized in an oxygen atmosphere are characterized by a higher degree of deformation of the crystal structure.

The effect of the oxidation temperature and O₂ partial pressure on the increase in the tetragonal lattice parameters of the PdO films can be explained by the formation of interstitial oxygen atoms in the octahedral void in the centre of the palladium(II) oxide unit cell.

Keywords: Palladium, Palladium(II) oxide, Heterostructures, Crystal structure, Gas sensors

Funding: The study 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 2023-2025 (project No. FZGU-2023-0006).

Acknowledgements: Powder diffraction, transmission electron microscopy, and reflection high-energy electron diffraction studies were conducted using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of VSU.

For citation: Samoylov A. M., Kopytin S. S., Ivkov S. A., Ratkov E. A., Tutov E. A. The effect of the synthesis conditions on the crystal structure of palladium(II) oxide nanofilms. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 225–236. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11104>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11110>

Phase relations in the Si–Sn–As system

T. P. Sushkova, G. V. Semenova, E. Yu. Proskurina

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Voronezh State Technical University,

84 20 letiya Oktyabrya st., Voronezh, 394006, Russian Federation

Abstract

The goal of this work was to study phase relations in the ternary Si–Sn–As system: to establish cross sections, to construct a scheme of phase equilibria, and to identify the temperature of non-variant transformations.

Ternary alloys were obtained through direct synthesis from simple substances and subjected to long-term solid-phase annealing. Alloys of four polythermal sections of the Si–Sn–As system were examined using X-ray phase and differential thermal analysis. The results of X-ray powder diffraction allowed establishing that the phase subsolidus demarcations was performed by the SnAs–SiAs₂, SnAs–SiAs, Sn₄As₃–SiAs, and Sn₄As₃–Si sections.

As a result of the experiment, taking into account the theoretical analysis, we suggested a scheme of phase equilibria in the system that involved the implementation of eutectic and four peritectic invariant equilibria, and we used differential thermal analysis to determine the temperature of these four-phase transformations.

It was found that extended solid solutions were not formed in the system, and only a substitutional solid solution at least 3 mol % wide was formed based along the SnAs–SiAs₂ section based on tin monoarsenide.

Keywords: Phase diagram, Polythermal section, Si–Sn–As ternary system

Acknowledgements: X-ray powder diffraction studies were performed using the equipment of the VSU Centre for Collective Use of Scientific Equipment.

For citation: Sushkova T. P., Semenova G. V., Proskurina E. Yu. Phase relations in the Si–Sn–As system. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 237–248. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11110>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11105>

Influence of UV radiation on the catalytic activity of nanosized cobalt ferrite in the oxidative degradation reaction of dinitrophenol

E. V. Tomina^{1,2}, Vo Quang Mai³, N. A. Kurkin¹, A. V. Doroshenko¹, Nguyen Anh Tien⁴, A. A. Sinelnikov¹

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Morozov Voronezh State University of Forestry and Technologies,

8 Timiryazeva ul., Voronezh 394087, Russian Federation

³Sai Gon University,

273 An Duong Vuong Street, Ward 3, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

⁴Ho Chi Minh City University of Education,

280 An Duong Vuong Street, Ward 4, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

Abstract

Due to their multi-functionality, spinel ferrites, both doped and undoped, are promising materials for a wide range of practical applications, including catalysis, sustainable production of hydrogen and CO₂ deposition, electronic and magnet devices, as well as antibacterial agents. Recently, nanosized ferrites have been actively tested as catalysts in Fenton-like processes of deep oxidative degradation of organic substances in order to purify waste waters of different dyes, phenol and its derivatives, and antibiotics. The goal of this work was to establish the catalytic activity of CoFe₂O₄ nanopowder synthesised using citrate combustion in the reaction of oxidative degradation of 2,4-dinitrophenol upon the activation of the process with UV radiation.

Using citrate combustion, we synthesised the impurity-free nanopowder of CoFe₂O₄ cobalt ferrite with the average size of particles of about 70 nm and a pronounced agglomeration of particles. The cobalt spinel was tested as a catalyst of Fenton-like reaction of oxidative degradation of 2,4-dinitrophenol with UV radiation of $\lambda = 270$ nm. This process was differentiated with the sorption of dinitrophenol on a nanosized catalyst.

The degree of degradation of 2,4-dinitrophenol in a Fenton-like reaction without the CoFe₂O₄ catalyst was 14 %, while in the presence of a nanosized catalyst it increased up to 80 %. The effective oxidative degradation of the pollutant was performed in a less acidic environment as compared to a classic Fenton process with a rather large initial concentration of dinitrophenol. This allowed considering the nanosized CoFe₂O₄ as a promising catalyst of Fenton-like of waste waters purification through deep oxidative degradation of toxins.

Keywords: Catalysis, Nanosized ferrites, Wastewater treatment, Ultraviolet radiation

Acknowledgements: The study was supported by Russian Science Foundation grant No. 23-23-00122, <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>. The research results were partially obtained using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

For citation: Tomina E. V., Vo Quang Mai, Kurkin N. A., Doroshenko A. V., Nguyen Anh Tien, Sinelnikov A. A. Influence of UV radiation on the catalytic activity of nanosized cobalt ferrite in the oxidative degradation reaction of dinitrophenol. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 249–256. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11105>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11106>

Phase diagrams of zirconium dioxide systems with yttrium and scandium oxides

P. P. Fedorov, E. V. Chernova

Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,

38 Vavilova st., Moscow 119991, Russian Federation

Abstract

The literature data on the study of phase equilibria in systems zirconia with yttria and scandia are analysed. Possible schemes of low-temperature phase equilibria in ZrO₂-Y₂O₃ and ZrO₂-Sc₂O₃ systems are presented taking into account the third law of thermodynamics. The coordinates of non-variant transformations in these systems are tabulated. A sign of non-equilibrium states is the observation of non-diffusion processes of ordering of solid solutions. The modified cryoscopy method is used to calculate the distribution coefficients of scandia and yttria during the crystallization of the ZrO₂ melt.

The possibilities for the existence of a set of ordered phases in the ZrO₂-Y₂O₃ system and diffuse phase transition in the cubic modification of zirconia are discussed.

Keywords: Zirconia, Yttria, Scandia, Solid solutions, Ordering, Phase diagrams, Distribution coefficients

Funding: The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No.22-13-00167 <https://rscf.ru/project/22-13-00167>

For citation: P. P. Fedorov, E. V. Chernova. Phase diagrams of zirconium dioxide systems with yttrium and scandium oxides. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 257–267. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11106>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11107>

Organic fouling of anion-exchange and bipolar membranes during the separation of amino acid and sucrose by electrodialysis

A. Yu. Kharina, O. E. Charushina, T. V. Eliseeva

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The article presents a study of the behaviour of the MA-41 anion-exchange membrane and MB-2 bipolar membrane during the electrodialysis of a solution containing tyrosine and sucrose. It establishes changes in current-voltage, transport, and structural characteristics of ion-exchange membranes. The study of the evolution of membrane characteristics during a prolonged contact with solutions containing an aromatic amino acid and disaccharide is aimed at providing a deeper understanding of and finding solutions to the problem of organic fouling of membranes, which complicates the electromembrane separation of components of the solution during microbiological synthesis of amino acids.

It was found that the fluxes of tyrosine and sucrose through the MA-41 membrane measured after its operation during 50-hour electro dialysis reach higher values than during the first hours of operation after the system reaches a steady state. However, it was noted that when the membrane continues to be used, the flux of components through the MA-41 membrane decreases. What is more, this change is pronounced with a high current density.

This decrease in mass transport, an increased voltage drop on the MB-2 and MA-41 membranes, and lower values for the effective OH⁻ ion transport number for the MA-41 membrane are associated with the phenomenon of organic fouling confirmed by revealed structural changes in the ion-exchange material, which become significant after a prolonged contact (more than 60 hours) with a mixed solution of tyrosine and sucrose. These changes are associated with the accumulation of an amino acid and its oxidation product, 3,4-dihydroxyphenylalanine, in the membrane phase, as well as with a decrease in the content of sucrose absorbed by the membrane.

Keywords: Electrodialysis, Separation, Ion-exchange membrane, Tyrosine, Sucrose, Organic fouling

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation, project No. 22-29-01480.

The IR spectra of the membrane samples were obtained using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

For citation: Kharina A. Yu., Charushina O. E., Eliseeva T. V. Organic fouling of anion-exchange and bipolar membranes during the separation of amino acid and sucrose by electro dialysis. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 268–276. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11107>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11108>

Specifying the structural formula of kaolinite from the Orenburg Region by means of spectroscopic methods

A. G. Chetverikova¹, V. N. Makarov¹, O. N. Kanygina¹, M. M. Seregin², E. A. Stroganova¹

¹Orenburg State University,

13 Prospect Pobedy, Orenburg 460018, Russian Federation

²LLC “Lumex-Centrum”

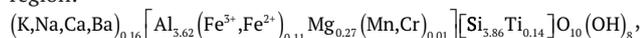
28A Varshavskoe sh., Moscow 117105, Russian Federation

Abstract

Kaolinite certification is necessary when using it as a raw material in the ceramic industry. The kaolin clay deposit discovered in the Orenburg Region in 2018 is presumably the largest in the country. Within the Koskolskaya area, 5 mineral deposits have been described. Three of them are particularly promising deposits of high-quality kaolin clay. Previously, studies of the technological and physical characteristics of clay from this deposit were carried out. The purpose of our study was to derive and specify the structural formula of kaolinite contained in the clays.

After elutriation and grinding in a ball mill, natural clay was sifted through a sieve with meshes of 40 μm. The conducted IR, Raman, and EPR spectroscopy, as well as DTA allowed us to monitor the process of metakaolinisation, which occurs as a result of dehydration of kaolinite (i.e. the process of transformation of kaolinite into metakaolinite). Spectroscopic methods made it possible to analyse the parameters of the fine structure, in particular, the degree of crystallinity of kaolinite particles and the occurrence of iron and magnesium ions in hydroxyl sheets.

Conducting a series of experiments, we managed to specify the structural formula of the kaolinite of the Koskolsky deposit of the Orenburg region:



The square brackets indicate the cationic compositions of the hydroxyl and siloxane sheets that formed the surface charge of the mineral particles. Compensator ions remain outside the square brackets. Thus, in our study we assessed the substance used as a raw material in the ceramic industry and determined the role of elutriation and mechanical treatment of kaolin clay.

Keywords: Structure, Kaolinite, XRF spectroscopy, Differential thermal analysis, FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy, EPR spectroscopy

Funding: This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the government of the Orenburg Region (project No. 9-43-560001 r_a “Physicochemical processes of microwave consolidation of kaolinites”).

Acknowledgments: the XRF spectroscopy and the Raman spectroscopy were performed using the equipment of the Engineering Centre of Orenburg State University.

For citation: Chetverikova A. G., Makarov V. N., Kanygina O. N., Seregin M. M., Stroganova E. A. Specifying the structural formula of kaolinite from the Orenburg Region by means of spectroscopic methods. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 277–291. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11108>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11168>

Phase equilibria in the Ag₂S–Ag₈GeS₆–Ag₈SiS₆ system and some properties of solid solutions

G. M. Ashirov¹, K. N. Babanly¹, L. F. Mashadiyeva¹, Y. A. Yusibov², M. B. Babanly¹

¹Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry n.a. M. Nagiyev

113 H. Javid av., Baku Az1143, Azerbaijan

²Ganja State University,

Heydar Aliyev, 187, Ganja AZ2000, Ganja, Azerbaijan

Abstract

Phase equilibria in the Ag₂S–Ag₈SiS₆–Ag₈GeS₆ system were studied using differential thermal analysis and powder X-ray diffraction technique. Boundary section Ag₈SiS₆–Ag₈GeS₆, liquidus surface projection, an isothermal section of the phase diagram at 300 K, and some polythermal sections of the studied system were constructed.

The formation of continuous series of solid solutions between both crystalline modifications of the starting compounds was determined in the Ag₈SiS₆–Ag₈GeS₆ system. The liquidus surface of the Ag₂S–Ag₈SiS₆–Ag₈GeS₆ system consists of two fields corresponding to the primary crystallization of the high-temperature modifications of the HT–Ag₈Si_{1-x}Ge_xS₆ and HT–Ag₂S phases. Lattice parameters for both modification of solid solutions were calculated based on powder X-ray diffraction data. The concentration dependence of lattice parameters obeys Vegard’s rule.

The obtained new phases are of interest as environmentally safe materials with thermoelectric properties and mixed ion-electron conductivity.

Keywords: Argyrodite family compounds, Silver-germanium sulfide, Silver-silicon sulfide, Phase equilibria, Solid solutions, $T-x$ diagram, Crystal structure

Acknowledgment: The work was financially supported by the Azerbaijan Science Foundation – Grant No AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10.

For citation: Ashirov G. M., Babanly K. N., Mashadiyeva L. F., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ system and some properties of solid solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 292–301. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11168>