

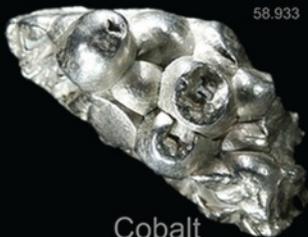
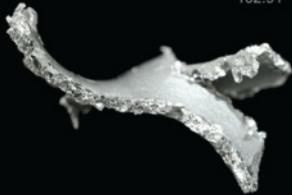
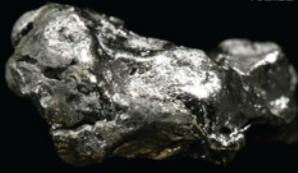
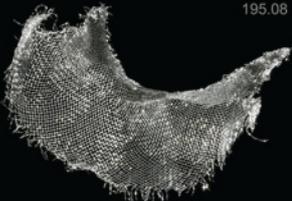
Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Condensed Matter and Interphases

PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том 26, № 2
Vol. 26, No. 2
2024

<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 26, № 2, 2024

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 05.07.2024

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 22,2
Тираж 50 экз. Заказ 332

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» (CC BY) 4.0 Всемирная



© Воронежский государственный университет, 2024

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)

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 Селемев, 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)

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

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

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

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

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОР

Лавлинская М. С., Сорокин А. В., Холявка М. Г.,
Зуев Ю. Ф., Артюхов В. Г.
Стабилизация пищевых эмульсий полисахаридами и белок-полисахаридными комплексами. Краткий обзор

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Алиев И. И., Мамедов Э. И., Юсубов Ф. В.,
Масиева Л. Ф., Гашимов Х. М.

Физико-химическое исследование фазообразования в системе $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$

Артамонова О. В., Шведова М. А.

Исследование процессов структурообразования и набора прочности наномодифицированных цементных систем при продолжительном твердении

Белянская И. А., Бочарникова М. Ю.,
Муртазин М. М., Грушевская С. Н.,
Козадеров О. А., Введенский А. В.

Фотоэлектрохимическая активность оксидных пленок на серебряно-палладиевых сплавах в щелочном растворе

Брежнев Н. Ю., Дорохин М. В., Завражных А. Ю.,
Кольшикин Н. А., Некрылов И. Н., Трушин В. Н.

Высокотемпературные сесквисульфиды галлия и фрагмент T - x -диаграммы системы Ga-S с участием этих фаз

Ганнова Е. А., Гречкина М. В., Лукин А. Н.,
Самофалова Т. В., Ивков С. А., Семенов

Осаждение пленок сульфида свинца из водных растворов « $Pb(CH_3COO)_2 - N_2H_4CS$ » и их свойства

Ермакова Ю. А., Федоров П. П., Воронов В. В.,
Батыгов С. Х., Кузнецов С. В.

Рентгенолюминесценция нанопорошков $Sr_{0.925-x}Ba_xEu_{0.075}F_{2.075}$

Зарцын И. Д., Введенский А. В., Бобринская Е. В.,
Козадеров О. А.

Сопряжение анодных реакций в процессе электроокисления аниона глицина на золоте

Маскаева Л. Н., Лысанова М. А., Липина О. А.,
Воронин В. И., Кравцов Е. А., Поздин А. В.,
Марков В. Ф.

Структурные, оптические и фотокаталитические свойства дисперсий CuS, легированных Mn^{2+} и Ni^{2+}

Осман Х. А., Азиз Ю. Х., Омер Р. А., Карим Р. О.
Теоретическое исследование галогенированных производных антрацена: электронный и молекулярный аспект

187 Петухов И. В., Кичигин В. И., Корнилицын А. Р.,
Якимов А. С.

Влияние влажности бензойной кислоты на процесс протонного обмена в кристаллах ниобата лития

197 Полковников И. С., Пантелеева В. В., Шейн А. Б.
Анодное растворение и пассивация моносилцида марганца в сернокислых фторидсодержащих средах

204 Федоров П. П., Волчек А. А., Воронов В. В.,
Александров А. А., Кузнецов С. В.

Стабилизация фазы $Ba_4Y_3F_{17}$ в системе NaF-BaF₂-YF₃

Хамаганова Т. Н.

Синтез и характеристика гексаборатов свинца и кадмия, легированных Cr^{3+}

213 Четверикова А. Г., Макаров В. Н., Каныгина О. Н.,
Серегин М. М., Юдин А. А.

Синергизм трансформации изоморфных структур филлосиликатов

225 Чижова Е. А., Морозов М. В., Шевченко С. В.,
Клындюк А. И., Журавлева Я. Ю., Кононович В. М.

Структура и электротранспортные свойства катиондефицитных производных слоистого феррокупрокобальтита неодима-бария

238 Шапошник А. В., Звягин А. А., Рябцев С. В.,
Дьяконова О. В., Высоцкая Е. А.

Синтез и сенсорные свойства наноматериалов на основе оксида вольфрама (VI)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Добрыдень С. В., Акберова Э. М., Мамонов Д. Р.,
Беспалова Я. Р., Васильева В. И.

Влияние размера частиц сульфокатионообменной смолы на физико-химические свойства и морфологию поверхности гетерогенной мембраны МК-40

253 Машкина Е. С.

$1/f^2$ шум как предвестник структурных перестроек вблизи точки плавления кристаллических веществ с различным типом химической связи

265 Аннотации на английском языке

280

295

304

314

321

327

339

349

356

362

367



Обзор

Обзорная статья

УДК 664.8/9.022

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11933>**Стабилизация пищевых эмульсий полисахаридами и белок-полисахаридными комплексами. Краткий обзор**М. С. Лавлинская¹, А. В. Сорокин¹, М. Г. Холявка^{1,2✉}, Ю. Ф. Зуев³, В. Г. Артюхов¹¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация²ФГАУ ВО «Севастопольский государственный университет»,
ул. Студенческая, 33, Севастополь 299053, Российская Федерация³Казанский институт биохимии и биофизики Федерального исследовательского центра
«Казанский научный центр Российской академии наук»,
ул. Лобачевского, 2/31, Казань 420111, Российская Федерация**Аннотация**

Эмульсии – гетерогенные системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей, широко распространены в пищевой промышленности как основа некоторых продуктов (майонезы, соусы и др.) и в качестве компонентов для создания функциональных продуктов питания, содержащие системы адресной доставки биологически активных веществ (витаминов, нутрицевтиков, флавоноидов и др.). С термодинамической точки зрения эмульсии – неустойчивые системы, обладающие избыточной поверхностной энергией, поэтому для них характерно быстрое разрушение путем фазового разделения. Для решения этой проблемы применяются эмульгаторы – дифильные молекулы различной природы, снижающие поверхностное натяжение, т. е. обладающие поверхностной активностью. Однако большая часть таких стабилизаторов является синтетическими и токсичными продуктами, что значительно ограничивает области их использования в пищевой промышленности. Природные биополимеры, такие как полисахариды и белки, а также их комплексы являются амфифильными макромолекулами, сочетающими в себе как полярные, так и гидрофобные фрагменты, обладают поверхностно-активными свойствами, низкой токсичностью и отличной биосовместимостью, поэтому они могут рассматриваться в качестве перспективных стабилизаторов эмульсий пищевого назначения. Особое место среди полисахаридов занимают хитозаны и альгинаты, которые, кроме прочих названных выше достоинств, являются доступными и дешевыми материалами.

Целью настоящей работы является краткий обзор перспектив использования хитозана, альгината натрия и белок-полисахаридных комплексов в качестве стабилизаторов эмульсий и пен пищевого назначения. В работе обсуждены возможности применения хитозана, альгината натрия, пропиленгликоль альгината, а также различных белок-полисахаридных комплексов в качестве стабилизаторов гетерогенных систем пищевого назначения – пен и эмульсий, являющихся основой многих пищевых продуктов. Кроме того, особое внимание в работе уделяется перспективам внедрения эмульгаторов на основе полисахаридов в промышленное производство и отмечены проблемы, которые предстоит решить для успешной разработки эмульсий, стабилизированных биополимерами, являющихся основой для создания функциональных продуктов питания.

Ключевые слова: хитозан, альгинат натрия, белок-полисахаридные комплексы, пищевые эмульсии, стабилизация**Источник финансирования:** работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-64-10020.✉ Холявка Марина Геннадьевна, e-mail: holyavka@rambler.ru

© Лавлинская М. С., Сорокин А. В., Холявка М. Г., Зуев Ю. Ф., Артюхов В. Г., 2024



Для цитирования: Лавлинская М. С., Сорокин А. В., Холявка М. Г., Зуев Ю. Ф., Артюхов В. Г. Стабилизация пищевых эмульсий полисахаридами и белок-полисахаридными комплексами. Краткий обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 187–196. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11933>

For citation: Lavlinskaya M. S., Sorokin A. V., Holyavka M. G., Zuev Yu. F., Artyukhov V. G. Stabilization of food emulsion by polysaccharides and protein-polysaccharide complexes: a short review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 187–196. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11933>

1. Введение

Эмульсии, представляющие собой гетерогенные дисперсные системы, обычно состоят из двух несмешивающихся жидкостей, где одна из них – дисперсная фаза – распределяется в виде капель в другой – непрерывной фазе [1]. Применение эмульсионных систем широко распространено в пищевой промышленности, например, для улучшения вкусо-ароматических характеристик продуктов, защиты и доставки биологически активных веществ, а также они являются основой некоторых продуктов питания, таких как майонезы, соусы и сливки [2].

Главной проблемой, возникающей при получении и практическом использовании эмульсий, является их термодинамическая нестабильность, выражающаяся в дестабилизации и расслоении фаз [3]. Внесение эмульгаторов с поверхностно-активными и/или загущающими свойствами обеспечивает образование стабильной эмульсии. В настоящее время для стабилизации эмульсий широко применяются синтетические поверхностно-активные вещества, однако, их использование может оказывать негативное влияние на организм потребителей [4]. Так, возможное связывание анионных ПАВ с белками, ферментами и фосфолипидными мембранами может привести к изменению структуры белков человека, дисфункции ферментов и фосфолипидных мембран [5]. По данным испытаний на цитотоксичность неионогенные ПАВ оказывают меньшее токсическое действие, чем катионные, анионные и амфотерные, при этом токсичность катионных ПАВ наиболее высока [6]. Следовательно, замена синтетических поверхностно-активных веществ на биосовместимые амфифильные соединения является ключевым моментом в расширении сфер применения эмульсий при создании функциональных продуктов питания.

Использование природных полимеров, таких как белки, полисахариды или их комплексы в качестве эмульгаторов и/или стабилизаторов пищевых эмульсий представляется перспективным подходом к получению хорошо усвояемых продуктов [3]. Наиболее распространенные эмульгаторы, применяемые в настоящее время

в пищевой промышленности, представляют собой смесь низкомолекулярного ПАВ, природного амфифильного полимера и вспомогательного соэмульгатора [7]. В качестве амфифильных полимеров используют полисахариды, такие как пектин, различные камеди, галактоманнаны и др. [8, 9]. Выбор полисахарида в качестве натурального компонента обусловлен тем, что по сравнению с белком – стабилизатором большинства эмульсий природного происхождения, полисахариды образуют более объемный гидратный слой, приводящий к повышению стабильности эмульсий за счет структурного фактора [10]. Кроме того, низкая усвояемость полисахаридов в желудочно-кишечном тракте приведет к замедлению скорости высвобождения биологически активных веществ [11].

Таким образом, используемые в настоящее время в пищевой промышленности эмульсии на основе полисахаридов представляют собой многокомпонентные смеси, содержащие различные синтетические низкомолекулярные соединения. Поэтому поиск новых альтернативных ПАВ является актуальной задачей для современной пищевой промышленности, направленной на создание функциональных продуктов питания, сочетающих в себе не только энергетическую ценность, но и биологически активные добавки. Перспективными полимерами здесь являются хитозаны и альгинаты – полисахариды морского происхождения, растворы которых обладают достаточной вязкостью для стабилизации двухкомпонентных эмульсионных систем. В то же время использование белок-полисахаридных комплексов позволяет сочетать в себе свойства обоих компонентов системы, регулируя как реологические и поверхностно-активные свойства системы, так и сродство к биологически активным веществам, расширяя спектр функциональных компонентов (витамины, антиоксиданты, флавоноиды и др.), внедряемых в конечный продукт.

Целью настоящей работы является краткий обзор перспектив использования хитозана, альгината натрия и белок-полисахаридных комплексов в качестве стабилизаторов эмульсий и пен пищевого назначения.

2. Использование хитозана, альгинатов и белок-полисахаридных комплексов в качестве эмульгаторов

2.1. Хитозан и его применение в качестве стабилизатора пищевых эмульсий

Хитозан – это статистический сополимер D-глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина, соединенных между собой 1,4-β-гликозидными связями, представляет собой продукт деацетилирования природного полимера хитина – поли-N-ацетил-D-глюкозамина, одного из самых распространенных природных полисахаридов, обнаруженного в составе панцирей ракообразных и клеточных стенок грибов [12]. Значительный научный и практический интерес к хитину и хитозану обусловлен такими их уникальными свойствами, как биосовместимость, низкая токсичность, биodeградируемость, высокая сорбционная способность по отношению к тяжелым металлам и радионуклидам [13].

На свойства хитозана значительное влияние оказывает его молекулярная масса (ММ), которая для немодифицированных полимеров, полученных из природного хитина, находится в диапазоне 2–1000 кДа. Другим не менее важным параметром, определяющим способность хитозана растворяться в кислых средах, является степень деацетилирования (СД). Для полисахарида с СД более 55 % характерно растворение в 1 %-ном растворе уксусной кислоты. Растворимость обусловлена протонированием первичной аминогруппы в положении С-2 звена D-глюкозамина, таким образом, в кислой среде хитозан превращается в поликатион, что является достаточно редким явлением для природных полисахаридов [13].

Полимер ограниченно растворим в воде, этот параметр определяется степенью деацетилирования и величиной молекулярной массы. Согласно литературным данным, хитозан с ММ менее 50 кДа и СД более 80 % растворим при кислых и нейтральных значениях рН, а при СД более 55 % – при рН ниже 6.5 (величина pK_a для хитозана) вне зависимости от величины молекулярной массы [13].

Разнообразная биологическая активность хитозана наряду с его безопасностью для человека обуславливает широкое применение этого полисахарида в пищевой промышленности. Антиоксидантная и антимикробная активности хитозана, а также его способность к взаимодействию с различными соединениями [14–16] позволяют использовать его для разработки «ум-

ных упаковок», увеличивающих сроки хранения пищевых продуктов, высокая эмульгирующая способность дает возможность заменить синтетические поверхностно-активные вещества в пищевых технологиях. Самое раннее упоминание использования хитозана в пищевой промышленности в патентных данных датируется 1956 годом: в патенте гидрохлорид хитозана использовался авторами в качестве модифицирующего агента при приготовлении и создании жевательной резинки [13].

Хитозан является эффективным эмульгатором для стабилизации гетерогенных систем типа «масло-в-воде». Полисахарид увеличивает вязкость дисперсионной фазы, затрудняя диффузию дисперсных частиц и снижая скорость агрегации капель. Кроме того, положительно заряженные аминогруппы делают хитозан амфифильным поверхностно-активным полимером. Хитозан можно использовать в качестве единственного эмульгатора, однако, получаемые эмульсии обратимы из-за чувствительности к значениям рН среды. В кислой среде с $pH < pK_a$ протонированный хитозан образует полиэлектролитные комплексы (ПЭК), взаимодействуя с карбонильными группами триглицеридов, а в случае повышения значений рН до значений выше pK_a происходит разрушение ПЭК и потеря эмульгирующей способности. С увеличением значений рН растворимость хитозана снижается, а эмульсия остается стабильной за счет адсорбированных на частицах хитозана капель масляной фазы. При обратном повышении кислотности среды хитозан переходит в растворимую форму, десорбируя диспергированные капли масла, и эмульсия обратимо расслаивается [17]. Эмульгирующая способность хитозана в значительной степени зависит от степени деацетилирования и молекулярной массы: повышается у низкомолекулярных хитозанов при СД менее 60 % и более 86 %, тогда как при значениях СД от 65 до 77 % эти свойства существенно зависят от концентрации полисахарида [18]. В большинстве практических исследований по применению хитозана в качестве эмульгатора он рассматривается в составе сложных композиций, содержащих другие ПАВ. Наличие как хитозана, так и белковых эмульгаторов, делает гетерогенную систему более стабильной. Использование смеси хитозана с соевым белковым изолятом может повысить усвояемость и стабильность эмульгированных каротиноидов [19]. Комплекс, содержащий хитозан, модифицированный волокнами β-лак-

тоглобулина, стабилизирует эмульсию рыбьего жира в воде [20]. Также показано, что устойчивые эмульсии Пикеринга – эмульсии, в которых в качестве стабилизатора выступают твердые частицы, содержащие кукурузное масло, образуются при применении в качестве эмульгатора продукта электростатического взаимодействия хитозана с желатином [21]. Способность хитозана образовывать полиэлектролитные комплексы в водных растворах может быть использована для повышения устойчивости легко разрушающихся соединений, таких как каротиноиды [22] и антоцианы [23].

2.2. Альгинаты и их применение для стабилизации пищевых эмульсий

Альгинат натрия – натриевая соль альгиновой кислоты – признанный пищевой ингредиент, широко используемый в производстве функциональных продуктов питания. В качестве пищевого ингредиента применение альгината основано на трех основных свойствах: способности образовывать вязкие растворы, геле- и пленкообразование. Рассматриваемый полисахарид находит широкое применение при создании множества новых функциональных продуктов питания, таких как пищевой кисель, реструктурированное мясо, упаковочные и защитные материалы для фасованных, нарезанных или подготовленных фруктов, овощей и др. Кроме того, новые сферы применения альгината натрия могут появиться после его химических, физических и биологических модификаций, приводящих к получению производных с требуемыми функциональными свойствами.

Альгинат натрия является полисахаридом, выделяемым из бурых водорослей, где он находится в виде компонента клеточной стенки, выполняя структурные функции, подобные каррагинанам и агару [24]

Являясь полимерной кислотой, альгинат состоит из остатков 1,4-связанной α -L-гулурановой кислоты (G-звенья) и β -D-маннуроновой кислоты (M-звенья). Эти два кислотных остатка сильно различаются по стереохимии по атому C-5. Альгинаты, полученные из различных видов водорослей, различаются по содержанию G- и M-звеньев, которые присутствуют в полимерной цепи в виде блоков GG, MM и MG/GM в различных соотношениях, что приводит к различиям в физических свойствах альгинатных гелей [25] и особенностей соответствующих продуктов на основе альгината [24].

Широкое практическое применение альгината основывается на его трех основных свойствах. Во-первых, это способность повышать вязкость водных растворов. Второе – это его способность превращаться в гель при добавлении солей двухвалентных катионов различных металлов [25, 26] к водному раствору альгината натрия. В отличие от гелей каррагинана или агара, для образования термостабильного альгинатного геля не требуется изменения температуры, что экономит не только энергию, но и защищает биологически активные вещества от термодеструкции. Третьим практически значимым свойством альгината натрия является способность образовывать пленки и волокна. Кроме того, уникальная структура этого полимера обладает биосовместимостью [27].

Как природный водорастворимый полимер, альгинат образует вязкие водные растворы. Загущающие свойства альгината обычно используются при производстве джемов, мармеладов и фруктовых соусов, поскольку взаимодействия альгината и пектина обратимы при нагревании и обеспечивают более высокую вязкость, чем любой отдельный компонент. Альгинаты также используются для загущения десертов и соусов, например, майонеза. Использование альгината отдельно или в сочетании с другими загустителями улучшает органолептические характеристики ряда пищевых продуктов с низким содержанием жира. Гидрофильная природа альгината помогает удерживать воду и улучшает текстуру пищи, что приводит к улучшению ее восприятия потребителями [28].

В качестве гелеобразующего агента альгинат образует устойчивые гели в широком интервале температур и при низком значении pH, что может быть использовано в пищевой промышленности. Введение альгинатов в рецептуру кулинарных кремов придает им устойчивость к замораживанию/оттаиванию и уменьшает разделение твердых и жидких компонентов. В мороженом альгинат часто используется в сочетании с другими гидроколлоидами для загущения и стабилизации, что позволяет контролировать вязкость продукта, повышая устойчивость к тепловому шоку, уменьшая усадку и образование кристаллов льда. Кроме того, альгинат широко используется при создании искусственных продуктов, например, аналога рыбьей икры [28].

В качестве эмульгатора в промышленности в настоящее время предлагается использование не альгиновой кислоты или ее соли, а продукт хи-

мической модификации – пропиленгликоль альгинат (ПГА) (рис. 1). Это соединение представляет собой этерифицированное производное альгината, которое широко используется в пищевой промышленности и производстве напитков. ПГА был впервые получен Kelco в 1949 году [29].

Поскольку в этом соединении карбоксильная группа альгиновой кислоты замещена эфиром пропиленгликоля, ПГА растворяется в кислой среде до pH 3-4, в условиях, при которых альгинат натрия выпадает в осадок в виде альгиновой кислоты. Устойчивость в кислой среде и к ионной силе раствора делает пропиленгликоль альгинат ценным компонентом в пищевых продуктах и напитках с высокой кислотностью или содержанием ионов двухвалентных металлов. Кроме того, ПГА также обладает высокой липофильностью и эмульгирующей способностью за счет пропиленгликольного фрагмента, содержащегося в его молекулах.

Внесение 0.1 % пропиленгликоль альгината повышает коллоидную стабильность фруктовых и овощных соков, не ухудшая их вкус и состав. Благодаря высоким эмульгирующим характеристикам пропиленгликоль альгината, можно получать концентраты и соки, обогащённые сухими веществами (мякотью и др.), как гидрофильного, так и липофильного характера, что благоприятно сказывается на потребительских характеристиках конечного продукта [28].

В литературе также имеются сведения об использовании пропиленгликоль альгината в смеси с некоторыми другими полисахаридами (карбоксиметилцеллюлоза, некоторые камеди и др.) в качестве стабилизатора протеиновых напитков, пивной пены, соевого молока [28]. Отмечается, что требуемое количество стабилизатора не превышает 0.5 %, из них более 60 % приходится на пропиленгликоль альгинат, что не сказывается на вкусе и консистенции конечного продукта.

Кроме того, пропиленгликоль альгинат рекомендовал себя как стабилизатор йогуртов с фруктовыми наполнителями. Из-за кислотных значений pH выбор стабилизаторов подобных систем довольно ограничен, но, кроме поддержания высокой однородности системы и устойчивости к расслоению, эмульгатор способствует приданию продукту товарного вида [28].

Благодаря наличию гидрофобных фрагментов в макромолекулах пропиленгликоль альгината, последний выступает в качестве эффективного стабилизатора заправок для салатов, улучшает внешние и органолептические харак-

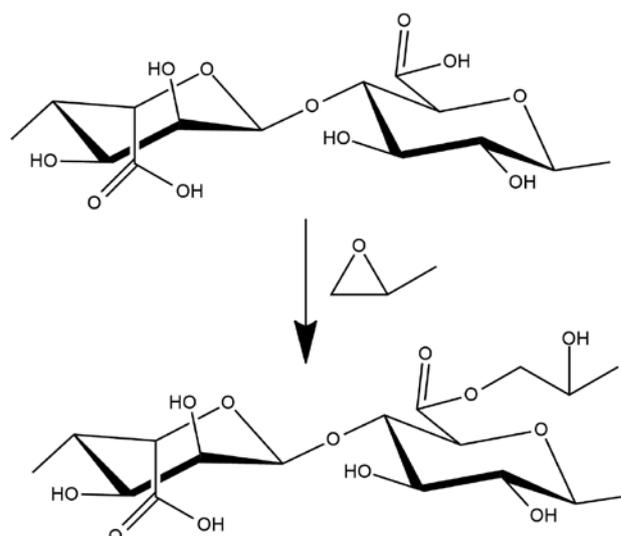


Рис. 1. Схема процесса синтеза пропиленгликоль альгината

теристики хлеба и текстуру макаронных изделий, снижая их ломкость [28, 30].

2.3. Стабилизация пищевых эмульсий и пен белок-полисахаридными комплексами

Белок-полисахаридные комплексы сочетают в себе физико-химические и функциональные свойства входящих в их состав макромолекул, сочетая их гидрофобные и гидрофильные свойства. Следовательно, они могут успешно использоваться в качестве агентов, стабилизирующих границу раздела фаз воздух/вода или масло/вода в сложных пищевых системах [31].

Schmitt и др. [32] изучали поверхностно-активные свойства на границе раздела воздух/вода комплексов β -лактоглобулин/камедь акации, полученных при pH 4.2 и соотношении компонентов 2:1, и сравнивали их с поведением β -лактоглобулина. Поверхностная активность комплексов была аналогичной для величины, соответствующей белку, однако, комплексы формировали более прочные вязкоупругие пленки толщиной около 250 Å на границе раздела фаз. В результате этого газопроницаемость пленок, получаемых из ассоциатов, была ниже по сравнению с пленками из нативного β -лактоглобулина. Кроме того, за счет снижения скорости агрегации пузырьков воздуха комплексы стабилизировали водно-воздушные пены. Полученные результаты были использованы для составления рецептуры сложных пищевых продуктов, например, фруктовых мороженого и щербета, для которых стабильность пузырьков воздуха в пене коррелирует с улучшением органолептических пара-

метров продукта. Аналогичные свойства проявляют и комплексы изолята сывороточного протеина и камеди акации, что позволяет заменять животный желатин при создании вегетарианских продуктов [33].

Комплексы на основе β -лактоглобулина и пектинов также применяются для стабилизации границы раздела воздух/вода [34]. В этом случае плотность заряда пектина, т.е. степень его метилирования, и соотношение компонентов определяют размер образующихся комплексов и, следовательно, их поверхностную активность. Вязкоупругие свойства границы раздела воздух/вода определяются либо адсорбцией комплекса, либо последовательной адсорбцией компонентов. В последнем случае наблюдалось образование вязкоупругих пленок. Исследование структуры образующихся пленок показало, что оба полученных образца содержат плотный слой вблизи границы воздух/вода, который, вероятно, состоит из β -лактоглобулина. Однако толщина пленки, полученной с последовательно адсорбированными компонентами, больше, чем для адсорбированных комплексов. Стоит отметить, что ассоциаты на основе овальбумина и пектина или β -лактоглобулина и карбоксилированного пуллулана также проявляют поверхностно-активные свойства на границе вода-воздух и могут быть использованы для стабилизации пены. Показано, что напин – белок, выделенный из рапсовой муки, образует комплексы с пектинами, также стабилизирующими водные пены и обладающими более высокой поверхностной активностью по сравнению с нативным белком [35].

Эмульсии, широко распространенные в пищевой промышленности, также могут быть стабилизированы белок-полисахаридными комплексами. Если комплекс формируется на этапе эмульгирования, происходит образование смешанной эмульсии [31]. Существует также послойная техника стабилизации эмульсии: в этом случае первичная эмульсия стабилизируется белком, а затем вносят дисперсию полисахарида, индуцируя межфазное комплексобразование, приводящее к образованию так называемых двуслойных эмульсий [36]. Подобный подход наиболее часто используется в промышленных масштабах, так как он способствует образованию устойчивых эмульсий для широкого спектра соединений. Исследование реологического поведения комплекса казеинат натрия-декстрансульфат показало, что образующиеся межфазные слои на границе раздела гораздо

более вязкоупруги в случае смешанных эмульсий [37]. Интересно, что полученные эмульсии показали различную рН-стабильность, особенно в кислой среде: смешанные эмульсии оказались гораздо более устойчивыми к флокуляции по сравнению с двуслойными. Эти результаты имеют практическое применение для контроля липолиза *in vivo*. Ducel и соавторы [38] сообщили о высокой поверхностной активности в системе масло/вода для комплексов горохового глобулина или α -глиадина с камедью акации. Полученные пленки характеризовались длительным временем релаксации и высокой эластичностью. Кроме того, комплексы, полученные при более низком значении рН, эффективнее стабилизируют эмульсии из-за более высокой растекаемости масляных капель на поверхности.

Cho и McClements [39] подчеркнули важность контроля соотношения белка и полисахарида и концентрации последнего для обеспечения коллоидной стабильности двуслойной эмульсии, получаемой в присутствии комплекса β -лактоглобулин и пектин при рН 3.5. Слишком низкое (<0.02 %) или высокое (>0.1 %) содержание пектина приводило к образованию нестабильной эмульсии, обусловленному флокуляцией. В другом исследовании было показано, что в присутствии 100 мМ NaCl и комплекса β -лактоглобулин/цитрусовый пектин образуются более устойчивые эмульсии при рН 3–4 по сравнению с эмульсиями, стабилизированными только β -лактоглобулином. Это объясняется тем, что в присутствии электролита достигается экранирование межфазного заряда [40]. Некоторые другие комплексы белок-полисахарид (β -лактоглобулин с альгинатом, ι -каррагинаном или камедью акации) использовали для получения кислотоустойчивой двуслойной эмульсии и для промышленного производства напитков [41, 42].

Использование поликатионного хитозана позволяет получать стабильные эмульсии на основе изолята сывороточного протеина при рН 6.0 [43]. Как и для других описанных систем, важную роль в стабилизации играет соотношение белка и полисахарида в используемом комплексе. Интересно, что подобные системы образуются при гораздо более низком рН (около 3.0) и могут снижать поверхностное натяжение также, как и чистые белки. Устойчивые концентрированные эмульсии, содержащие до 40 % рапсового масла, можно получить при использовании широкого диапазона концентраций биополимера в диапазоне от 3.8 до 11.2 %, что позволяет допол-

нительно контролировать объемную вязкость образующегося продукта. Стабильность эмульсии, содержащей 15 % подсолнечного масла, стабилизированной изолятом сывороточного белка, повышается при использовании комплекса хитозана и камеди акации при pH 3.0. Использование комплекса приводит к образованию монодисперсных капель, гелеобразных эмульсий или скопления масляных капель в зависимости от соотношения хитозан/камедь акации [44].

Исследование эмульгирующих свойств комплекса изолята сывороточного белка и карбоксиметилцеллюлозы выявило зависимость от соотношения белок/полисахарид для гетерогенных систем, содержащих 10 и 20 % масляной фракции. Следует отметить, что использование этих комплексов позволяет получать термостойкие эмульсии, чего не наблюдается в случае стабилизации чистым белком [45].

Комплексы изолята соевого белка и гидрофобно-модифицированного пектина стабилизируют эмульсии при pH 5.5. Было также показано, что белок-полисахаридные комплексы способны стабилизировать внешнюю границу раздела эмульсий В/М/В, полученных при $pH \leq 6.0$ [45].

3. Проблемы и перспективы использования полисахаридов для стабилизации пищевых эмульсий

Сложные составы пищевых систем определяют высокие требования, предъявляемые к эмульгаторам, среди которых особенно важны безопасность для организма и окружающей среды, а также возможность сохранять эмульгирующие свойства во время обработки пищевых продуктов. Исследователи, предлагающие полисахариды для стабилизации эмульсий, сталкиваются с проблемами их взаимодействия с прочими компонентами систем (электростатические взаимодействия с солями и белками, образование водородных связей с другими макромолекулами, гидрофобное взаимодействие с полифенолами и др.), а также они подвергаются термической деструкции в результате обработки продуктов питания. Несмотря на то, что принципы воздействия внешних факторов на эмульгирующие свойства полисахаридов, казалось бы, уже окончательно установлены, сильно различающаяся молекулярная структура полисахаридов приводит к значительным вариациям их эмульгирующих свойств. Поэтому в случае использования нового, ранее неопisanного полисахарида в качестве пищевого эмульгатора, необходимо

полностью изучить его коллоидно-химические характеристики. Кроме того, в литературе практически отсутствует информация об изменении эмульгирующих свойств полисахаридов при обработке пищевых продуктов (термических или нетермических), а также о молекулярных механизмах этих изменений. Таким образом, внедрение природных полисахаридов в качестве эмульгаторов пищевых продуктов, несомненно, является трудоемкой задачей.

В настоящее время эмульсионные системы, полученные с использованием полисахаридов в качестве эмульгаторов, применяются, в основном, для создания функциональных продуктов питания, способных адресно доставлять и стабилизировать активные вещества, а также для изучения механизмов их действия, высвобождения, переваривания, всасывания и транспортировки. Поэтому разработка функционального продукта должна также включать в себя множество этапов исследования, таких как определение структурных характеристик и межфазного поведения полисахарида, характеристик эмульсии (устойчивость, размеры капель и др.), а также изучение кинетики метаболизма и биодоступности высвобождаемых биологически активных веществ. Результаты решения этих задач могут быть использованы для создания эмульсионных систем, которые могли бы адресно доставлять оптимальное количество биологически активных веществ, защищая их от деструкции во время движения по желудочно-кишечному тракту [31].

4. Заключение

Таким образом, полисахариды, в частности хитозан и производные альгиновой кислоты, а также белок-полисахаридные комплексы являются перспективными кандидатами для разработки мультифункциональных эмульсионных систем, способных не только поддерживать устойчивость гетерогенной системы в течение длительного времени, но и также придавать им функциональные свойства, например, являться нано- и микроконтейнерами для биологически активных веществ. Внедрение стабилизаторов на основе полисахаридов в массовое производство пищевых продуктов затруднено ввиду трудоемкости процессов создания подобных систем. Однако тот факт, что альгинат натрия и хитозан уже успешно применяются в пищевых технологиях в качестве загустителей и компонентов для «умной» и экологически

чистой упаковки продуктов питания, увеличивает возможности этих полисахаридов найти скорейшее применение и в других отраслях пищевой промышленности.

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. Королева М. Ю., Юртов Е. В. Эмульсии Пикеринга: структура, свойства, использование в качестве коллоидосом и стимул-чувствительных эмульсий. *Успехи химии*. 2022;91(5): 1–33. <https://doi.org/10.1070/RCR5024>
2. Багале У., Калинина И. В., Науменко Н. В., Кади Я. А. М., Малинин А. В., Цатуров А. В. Возможности применения двойных эмульсий в пищевой промышленности. Часть 2: формирование пищевых систем нового формата. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии*. 2023;11(1): 27–34. <https://doi.org/10.14529/food230103>
3. Стужук А. Н., Грицкова И. А., Горбатов П. С., Школьников А. В., Кузнецов А. А. Влияние условий диспергирования и природы эмульгатора на дисперсность и устойчивость искусственных полимерных суспензий на основе полиэфиримида. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2022;71(2): 382–388. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=48176340>
4. Нуштаева А. В., Вилкова Н. Г. Гидрофобизация частиц кремнезема различными катионными поверхностно-активными веществами. *Известия высших учебных заведений. Серия химия и химическая технология*. 2021;64(3): 41–45. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216403.6321>
5. Paciello S., Russo T., De Marchi L., ... Freitas R. Sub-lethal effects induced in *Mytilus galloprovincialis* after short-term exposure to sodium lauryl sulfate: Comparison of the biological responses given by mussels under two temperature scenarios. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*. 2023;70: 109644. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2023.109644>
6. Han W., Long W., Peng L., Zhang W., Shi B. Effect of nonionic and anionic surfactant on ecotoxicity and micellization behaviors of dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023;671: 131588. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131588>
7. Amiri-Rigi A., Kesavan Pillai S., Naushad Emambux M. Development of hemp seed oil nanoemulsions loaded with ascorbyl palmitate: Effect of operational parameters, emulsifiers, and wall materials. *Food Chemistry*. 2023;400: 134052. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134052>
8. Feng S., Guo Y., Liu F., ... Zhang Y. The impacts of complexation and glycated conjugation on the performance of soy protein isolate gum Arabic composites at the O/W interface for emulsion-based delivery systems. *Food Hydrocolloids*. 2023;135: 108168. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108168>
9. Niu H., Hou K., Chen H., Fu X. A review of sugar beet pectin-stabilized emulsion: Extraction, structure, interfacial self-assembly and emulsion stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2022;64(3): 852–872. <https://doi.org/10.1080/10408398.2022.2109586>
10. Lin J., Guo X., Ai C., Zhang T., Yu S. Genipin crosslinked sugar beet pectin whey protein isolate/bovine serum albumin conjugates with enhanced emulsifying properties. *Food Hydrocolloids*. 2020;105: 105802. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105802>
11. Anal A. K., Shrestha S., Sadiq, M. B. Biopolymeric based emulsions and their effects during processing, digestibility and bioaccessibility of bioactive compounds in food systems. *Food Hydrocolloids*. 2019;87: 691–702. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.09.008>
12. Сорокин А. В., Холявка М. Г., Лавлинская М. С. Синтез и свойства водных растворов графт-сополимеров хитозана и N-винилимидазола. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 570–577. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3676>
13. Kabanov V. L., Novinyuk L. V. Chitosan application in food technology: a review of recent advances. *Пищевые системы*. 2020;3(1):10–15. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2020-3-1-10-15>
14. Ольшанникова С. С., Редько Ю. А., Лавлинская М. С., Сорокин А. В., Холявка М. Г., Юдин Н. Е., Артюхов В. Г. Исследование протеолитической активности ассоциатов фицина с наночастицами хитозана. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 523–528. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10556>
15. 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>

16. Мальхина Н. В., Ольшанникова С. С., Холяв-ка М. Г., Сорокин А. В., Лавлинская М. С., Артюхов В. Г., Файзуллин Д. А., Зувев Ю. Ф. Получение комплексов фицина с карбоксиметилхитозаном и N-(2-гидрокси)пропил-3-триметиламмонийхитозаном и изучение их структурных особенностей. *Биоорганическая химия*. 2023;49(1): 93–104. <https://doi.org/10.31857/S0132342322060173>
17. Liu H., Wang C., Zou S., Wei Z., Tong Z. Simple, reversible emulsion system switched by pH on the basis of chitosan without any hydrophobic modification. *Langmuir*. 2012;28(30): 11017–11024. <https://doi.org/10.1021/la3021113>
18. Rodríguez M. S., Albertengo L. A., Agulló E. Emulsification capacity of chitosan. *Carbohydrate Polymers*. 2002;48(3): 271–276. [https://doi.org/10.1016/s0144-8617\(01\)00258-2](https://doi.org/10.1016/s0144-8617(01)00258-2)
19. Zhang C., Xu W., Jin W., Shah B. R., Li Y., Li B. Influence of anionic alginate and cationic chitosan on physicochemical stability and carotenoids bioaccessibility of soy protein isolate-stabilized emulsions. *Food Research International*. 2015;77: 419–425. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.09.020>
20. Chang H. W., Tan T. B., Tan P. Y., Nehdi I. A., Sbihi H. M., Tan C. P. Microencapsulation of fish oil-in-water emulsion using thiol-modified β -lactoglobulin fibrils-chitosan complex. *Journal of Food Engineering*. 2020;264: 109680. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.07.027>
21. Ji C., Luo Y. Plant protein-based high internal phase Pickering emulsions: Functional properties and potential food applications. *Journal of Agriculture and Food Research*. 2023;12: 100604. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2023.100604>
22. Roll Zimmer T. B., Barboza Mendonça C. R., Zambiasi R. C. Methods of protection and application of carotenoids in foods – A bibliographic review. *Food Bioscience*. 2022;48: 101829. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.101829>
23. He B., Ge J., Yue P., ... Ga X. Loading of anthocyanins on chitosan nanoparticles influences anthocyanin degradation in gastrointestinal fluids and stability in a beverage. *Food Chemistry*. 2017;221: 1671–1677. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.120>
24. Антипова А. П., Сорокин А. В., Лавлинская М. С. Разработка способа получения графт-сополимера на основе альгината натрия для потенциального биомедицинского применения. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2022; 4: 5–11. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=49963545>
25. Makarova A. O., Derkach S. R., Khair T., Kazantseva M. A., Zuev Yu. F., Zueva O. S. Ion-induced polysaccharide gelation: peculiarities of alginate egg-box association with different divalent cations. *Polymers*. 2023;15: 1243. <https://doi.org/10.3390/polym15051243>
26. Zueva O. S., Khair T., Derkach S. R., Kazantseva M. A., Zuev Yu. F. Strontium-induced gelation of sodium alginate in the presence of carbon nanotubes: elemental analysis and gel structure. *Journal of Composites Science*. 2023;7: 286. <https://doi.org/10.3390/jcs7070286>
27. Леньшина Н. А., Конев А. Н., Батенькин М. А., ... Чесноков С. А. Функционализация альгината для микроинкапсуляции инсулин-продуцирующих клеток. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2021;63(6): 365–382. <https://doi.org/10.31857/S2308113921060127>
28. Qin Y., Zhang G., Chen H. The applications of alginate in functional food products. *Journal of Nutrition and Food Science*. 2020;3(1): 13. Режим доступа: <https://www.henrypublishinggroups.com/wp-content/uploads/2020/05/the-applications-of-alginate-in-functional-food-products.pdf>
29. Steiner A. B. *Manufacture of glycol alginates*. US Patent No. 2426215A. Publ. 26.08.1947.
30. Ногаева У. В., Наумова А. А., Новиньков А. Г., ... Абрисимова О. Н. Сравнительное изучение реологических свойств гелей и кремов на различных основах-носителях. *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2022;11(3): 121–129. <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2022-11-3-121-129>
31. Ai C. Recent advances on the emulsifying properties of dietary polysaccharides. *eFood*. 2023;4(4): e106. <https://doi.org/10.1002/efd2.106>
32. Schmitt C., Kolodziejczyk E., Leser M. E. Interfacial and foam stabilization properties of β -lactoglobulin-acacia gum electrostatic complexes. In: *Food colloids: interactions, microstructure and processing*. E. Dickson (ed.). Royal Society of Chemistry; 2005. p. 284–300. <https://doi.org/10.1039/9781847552389-00284>
33. Schmitt C., Kolodziejczyk E. Protein-polysaccharide complexes: from basics to food applications. In: *Gums and stabilisers for the food industry*, 15. Williams P. A., Phillips G. O. (eds.). Royal Society of Chemistry; 2010. p. 211–222. <https://doi.org/10.1039/9781849730747-00211>
34. Ganzevles R. A., Cohen Stuart M. A., van Vliet T., de Jongh H. H. J. Use of polysaccharides to control protein adsorption to the air–water interface. *Food Hydrocolloids*. 2006;20: 872–878. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2005.08.009>
35. Schmidt I., Novales B., Boué F., Axelos M. A. V. Foaming properties of protein/pectin electrostatic complexes and foam structure at nanoscale. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010;345:316–324. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.016>

36. McClements D. J. Non-covalent interactions between proteins and polysaccharides. *Biotechnology Advances*. 2006;24: 621–625. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.07.003>

37. Jourdain L. S., Schmitt C., Leser M. E., Murray B. S., Dickinson E. Mixed layers of sodium caseinate + dextran sulfate: influence of order of addition to oil-water interface. *Langmuir*. 2009;25: 10026–10037. <https://doi.org/10.1021/la900919w>

38. Ducloux V., Richard J., Popineau Y., Boury F. Rheological interfacial properties of plant protein Arabic gum coacervates at the oil-water interface. *Biomacromolecules*. 2005;6:790–796. <https://doi.org/10.1021/bm0494601>

39. Cho Y. H., McClements D. J. Theoretical stability maps for guiding preparation of emulsions stabilized by protein-polysaccharide interfacial complexes. *Langmuir*. 2009;25: 6649–6657. <https://doi.org/10.1021/la8006684>

40. Guzey D., Kim H. J., McClements D. J., Factors influencing the production of o/w emulsions stabilized by β -lactoglobulin-pectin membranes. *Food Hydrocolloids*. 2004;18: 967–975. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.04.001>

41. Harnsilawat T., Pongsawatmanit R., McClements D. J. Stabilization of model beverage cloud emulsions using protein-polysaccharide electrostatic complexes formed at the oil-water interface. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2006;54: 5540–5547. <https://doi.org/10.1021/jf052860a>

42. Guzey D., McClements D. J. Formation, stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006;128–130: 227–248. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.021>

43. Laplante S., Turgeon S. L., Paquin P. Effect of pH, ionic strength, and composition on emulsion stabilising properties of chitosan in a model system containing whey protein isolate. *Food Hydrocolloids*. 2005;19: 721–729. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.08.001>

44. Moschakis T., Murray B. S., Biliaderis C. Modifications in stability and structure of whey protein-coated o/w emulsions by interacting chitosan and gum arabic mixed dispersions. *Food hydrocolloids*. 2010;24: 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.07.001>

45. Schmitt C., Turgeon S. L. Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011;167(1–2): 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.10.001>

Информация об авторах

Лавлинская Мария Сергеевна, к. х. н., с. н. с. кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9058-027X>
maria.lavlinskaya@gmail.com

Сорокин Андрей Викторович, к. б. н., с. н. с. кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5268-9557>
andrew.v.sorokin@gmail.com

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

<https://orcid.org/0000-0002-1390-4119>
holiyavka@rambler.ru

Зуев Юрий Федорович, д. х. н., профессор, руководитель лаборатории биофизической химии наносистем, Казанский институт биохимии и биофизики, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (Казань, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6715-2530>
yufzuev@mail.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 13.09.2023; одобрена после рецензирования 06.11.2023; принята к публикации 15.11.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК.546.863.22 + 763.24

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11934>**Физико-химическое исследование фазообразования в системе $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$** И. И. Алиев^{1✉}, Э. И. Мамедов², Ф. В. Юсубов², Л. Ф. Масиева², Х. М. Гашимов³¹Институт катализа и неорганической химии имени М. Ф. Нагиева,
пр. Г. Джавида 113, Баку Az 1143, Азербайджан²Азербайджанский технический университет,
пр. Г. Джавида 116, Баку Az 1146, Азербайджан³Азербайджанский государственный экономический университет,
ул. Истиглалият, 6, Баку Az 1001, Азербайджан**Аннотация**

Халькогениды хрома и системы на их основе изучены недостаточно. Халькогенидные соединения хрома Cr_2X_3 ($X = S, Se, Te$), новые фазы и твердые растворы на их основе находят широкое применение в полупроводниковой технике, поскольку относятся к материалам с термоэлектрическими и магнитными свойствами. Целью данной работы является изучение химических взаимодействий в системе $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$, построение фазовой диаграммы, поиск новых фаз и твердых растворов.

Методами физико-химического анализа (дифференциально-термического, рентгенофазового, микроструктурного анализа, а также измерением плотности и микротвердости) изучено химическое взаимодействие в системе $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$ и построена ее фазовая диаграмма. Фазовая диаграмма системы квазибинарна и характеризуется образованием четверного соединения $Cr_2Sb_2S_3Te_3$.

Соединение $Cr_2Sb_2S_3Te_3$ плавится инконгруэнтно при 610 °С. Микроструктурный анализ показывает, что в системе при комнатной температуре образуются твердые растворы на основе Sb_2S_3 , которые достигают до 5 мол. % Cr_2Te_3 , а на основе Cr_2Te_3 до – 8 мол. % Sb_2S_3 . Образующаяся в системе $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$ эвтектика содержит 20 мол. % Cr_2Te_3 и имеет температуру плавления 430 °С. Соединение $Cr_2Sb_2S_3Te_3$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 10.03$; $c = 16.67 \text{ \AA}$, $z = 7$, $\rho_{\text{пикн.}} = 5.72 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{рент.}} = 5.765 \text{ г/см}^3$.

Ключевые слова: система, фаза, твердый раствор, эвтектика, сингония

Для цитирования: Алиев И. И., Мамедов Э. И., Юсубов Ф. В., Масиева Л. Ф., Гашимов Х. М. Физико-химическое исследование фазообразование в системе $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 197–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11934>

For citation: Aliev I. I., Mamedov E. I., Yusubov F. V., Masieva L. F., Gashimov Kh. M. Physicochemical study of phase formation in the $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$ system. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 197–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11934>

✉ Алиев Имир Ильяс, e-mail: aliyevimir@rambler.ru

© Алиев И. И., Мамедов Э. И., Юсубов Ф. В., Масиева, Л. Ф., Гашимов Х. М., 2024



1. Введение

Поиск функциональных материалов, способных удовлетворить постоянно растущие потребности электронной промышленности, всегда находится в центре внимания. К материалам, отвечающим этим требованиям, относятся халькогенидные соединения сурьмы и сплавы на их основе. Сульфиды и селениды сурьмы используются в оптических системах в качестве светочувствительных материалов [1–7]. Теллуриды сурьмы являются материалами с термоэлектрическими свойствами и применяются в качестве преобразователей энергии [8–15].

Известно, что сам элемент хром и халькогенидные соединения используются не только для изготовления магнитных материалов, но и для получения ферромагнетиков сложного состава с другими халькогенидами. Тройные и более сложные соединения на основе халькогенидов хрома обладают высокими ферромагнитными свойствами [16–19]. В связи с этим при химическом взаимодействии фотоувствительных халькогенидов сурьмы с магнитными халькогенидами хрома получение фотоувствительных и магнитооптических материалов, сохраняющих свойства исходных соединений, имеет как научное, так и практическое значение.

Соединение Sb_2S_3 плавится конгруэнтно при $559.5\text{ }^\circ\text{C}$ и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 11.229$; $b = 11.310$; $c = 3.83\text{ \AA}$, пр. гр. $Pbnm-D_{2h}^{16}$, плотность 4.63 г/см^3 , микротвердость 1400 МПа [20]. Соединение Cr_2Te_3 конгруэнтно плавится при $1280\text{ }^\circ\text{C}$ и кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 6.811$; $c = 12.062\text{ \AA}$, пр. гр. $hP20-P31c$ [21]. Фазовый переход $\alpha-Cr_2Te_3$ имеет температуру $480\text{ }^\circ\text{C}$.

2. Экспериментальная часть

Сплавы системы $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$ синтезировали из компонентов Sb_2S_3 и Cr_2Te_3 в вакуумированной кварцевой ампуле при давлении 0.133 Па в интервале температур $600-1100\text{ }^\circ\text{C}$. Образцы подвергали термообработке при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 240 ч для обеспечения равновесия.

Равновесные сплавы исследовали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализа, а также путем измерения микротвердости и плотности.

ДТА-анализ образцов проводили на низкочастотном пирометре НТР-73, погрешность составляла $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$. Запись кривых нагревания и охлаж-

дения проводили на пирометре Н. С. Курнакова марки НТР-73. Исследуемое вещество помещали в кварцевую ампулу длиной $0.10-0.11\text{ м}$, диаметром $8-10\cdot 10^{-3}\text{ м}$, которую откачали до 0.1333 Па и запаивали. Термопару, пропущенную через отверстие соответствующего диаметра керамического блока, подводили к пробе снизу. Для нагрева использовали трубчатую печь, внутри которой помещали стальной блок. В качестве эталонов использовали $NaCl$, KCl , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , кривые нагревания и охлаждения которых записывали в аналогичных условиях со скоростью нагрева $10\text{ }^\circ\text{C/мин}$. На основе данных, полученных для эталонных веществ, построили градуировочную кривую, которую проверили через 15 дней . В работе в основном анализировали термические эффекты, обнаруженные на кривых нагревания. В качестве термопары использовался хромель-алюмель.

РФА проводили на рентгеновском приборе модели D2 PHASER в CuK_α -излучении с Ni-фильтром.

Анализ микроструктуры (МСА) выполняли под микроскопом МИМ-8. Раствор $1\text{ н. HNO}_3:H_2O_2 = 1:1$ использовали в качестве осветлителя для определения фазовых границ. Микротвердость измеряли на металлографическом микроскопе ПМТ-3. Плотность образцов определяли пикнометрическим методом, в качестве наполнителя был взят толуол.

3. Результаты и их обсуждение

Образцы, богатые Sb_2S_3 , легко плавятся, образуя компактную массу. После синтеза соединения Cr_2Te_3 образуется в виде неоднородных слитков. Поэтому неоднородный слиток измельчали в порошок и прессовали под давлением 200 атм , получая его в виде таблеток. В форме таблетки образец помещали в кварцевую ампулу и запечатывали, отсасывая воздух и плавя его в газовой лампе. Затем проводился твердофазный синтез путем термообработки образца при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 100 часов . Убедившись в образовании соединения Cr_2Te_3 , были синтезированы сплавы системы $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$.

Сплавы системы $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$ исследованы методами физико-химического анализа. По данным ДТА установлено, что на термограммах сплавов получены два и три эндотермических эффекта.

После фазового анализа сплавов системы было установлено, что сплавы вблизи исходных компонентов и содержащие 50 мол. \%

Cr_2Te_3 являются однофазными. При содержании выше 5 мол. % Cr_2Te_3 образуется вторая фаза, т. е. начинаются двухфазные области (рис. 1б). На рис. 1 представлены микроstructures сплавов, содержащие 5, 10 и 50 мол. % Cr_2Te_3 системы $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$. Как показано, 2 мол. % Cr_2Te_3 и образец с 50 мол. % Cr_2Te_3 представляют собой однофазные твердые растворы (рис. 1а, в). Образец, содержащий 10 мол. % Cr_2Te_3 – двухфазный (рис. 1б).

Для подтверждения результатов ДТА и МСА был проведен рентгенофазовый анализ сплавов 30, 50 и 92 мол. % Cr_2Te_3 системы $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$ (рис. 2). Как видно из рис. 2, дифракционные линии образца 92 мол. % Cr_2Te_3 не отличаются от рентгенограммы соединения Cr_2Te_3 , и наблюдается небольшой сдвиг. Этот образец представляет собой твердый раствор на основе Cr_2Te_3 . На дифрактограммах образцов с 30 и 70 мол. % Cr_2Te_3 присутствуют диф-

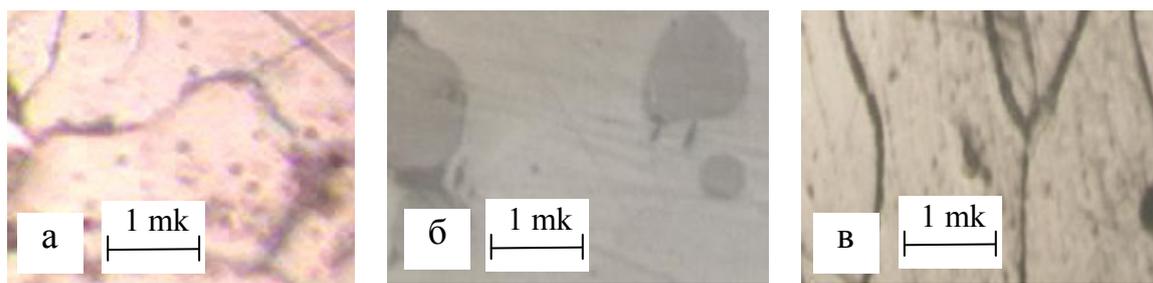


Рис. 1. Микроstructures сплавов системы $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$ ($\times 340$): а) – 5 мол. %, б) – 10 мол. %, в) – 50 ($Cr_2Sb_2S_3Te_3$) мол. % Cr_2Te_3

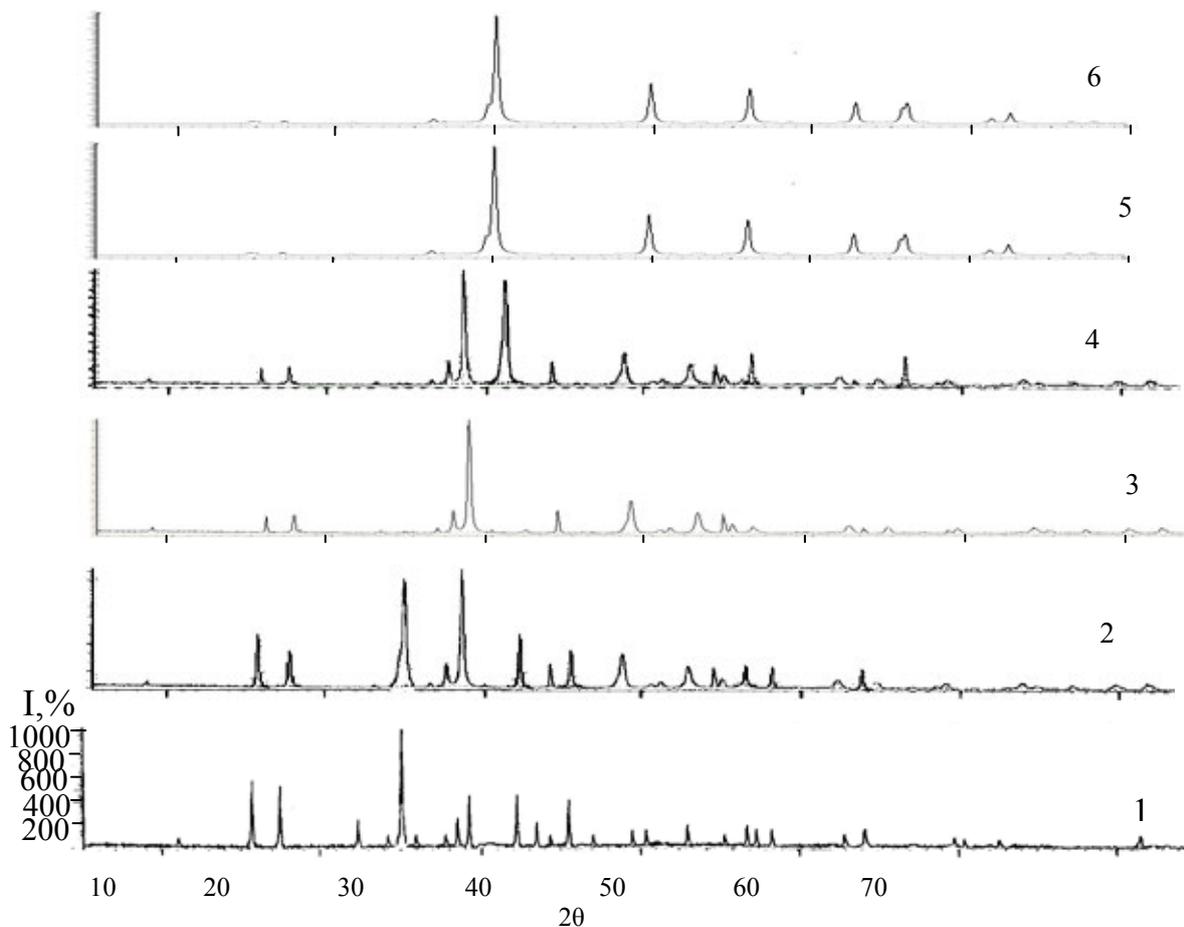


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов системы $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$: 1 – Sb_2S_3 ; 2 – 30; 3 – 50 ($Cr_2Sb_2S_3Te_3$); 4 – 70; 5 – 92; 6 – 100 мол. % Cr_2Te_3

рациональные линии исходных компонентов, т. е. образцы двухфазные.

Дифракционные пики на дифрактограмме образца, содержащего 50 мол. % Cr_2Te_3 , отличаются от дифракционных линий на дифрактограммах исходных компонентов межплоскостными расстояниями и интенсивностью. В результате было получено новое четверное соединение, содержащее $Cr_2Sb_2S_3Te_3$ (рис. 2). Соединение $Cr_2Sb_2S_3Te_3$ можно рассматривать как производное $CrSbTe_3$, полученное анионным замещением $Cr_2Sb_2S_3Te_3$ (сокращенно $CrSbS_{1.5}Te_{1.5}$).

В результате физико-химического анализа построена квазибинарная фазовая диаграмма системы $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$ (рис. 3). Соединение $Cr_2Sb_2S_3Te_3$ образуется в результате перитектической реакции: $Ж + Cr_2Te_3 \leftrightarrow Cr_2Sb_2S_3Te_3$ при $610^\circ C$.

Ликвидус системы $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$ состоит из моновариантных равновесных кривых для α -твердого раствора на основе соединения Sb_2S_3 , нового соединения $Cr_2Sb_2S_3Te_3$ и β -твердого раствора на основе соединения Cr_2Te_3 . Образовавшаяся в системе бинарная эвтектика имеет содержание Cr_2Te_3 20 мол. % и температуру плавления $430^\circ C$.

Кристаллизация α -твердого раствора завершается в системе в интервале концентраций 0–20 мол. % Cr_2Te_3 . В диапазоне 0–20 мол. %

Cr_2Te_3 ниже кривой ликвидуса находятся двухфазные сплавы ($Ж+\delta$) (рис. 3). Двухфазные сплавы, состоящие из ($\delta + Cr_2Sb_2S_3Te_3$), ниже линии солидуса кристаллизуются в области 5–50 мол. % Cr_2Te_3 . В интервале концентраций 50–92 мол. % Cr_2Te_3 ниже линии солидуса кристаллизуются двухфазные сплавы ($Cr_2Sb_2S_3Te_3+\alpha$). Некоторые физико-химические свойства сплавов приведены в табл. 1.

В результате измерения микротвердости были получены три различных значения. Величина микротвердости (1400–1470) МПа соответствует микротвердости α -твердого раствора на основе Sb_2S_3 . Величина микротвердости (1750–1880) МПа соответствует микротвердости соединения $Cr_2Sb_2S_3Te_3$, а величина (2070–2150) МПа – микротвердости β -твердого раствора на основе Cr_2Te_3 . Зависимость плотности сплавов системы от состава показывает, что резкого изменения не наблюдается.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что соединение $Cr_2Sb_2S_3Te_3$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 10.03$; $c = 16.67 \text{ \AA}$, $z = 7$, $\rho_{\text{пикн.}} = 5.72 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{рент.}} = 5.75 \text{ г/см}^3$. Кристаллографические данные соединения $Cr_2Sb_2S_3Te_3$ приведены в табл. 2.

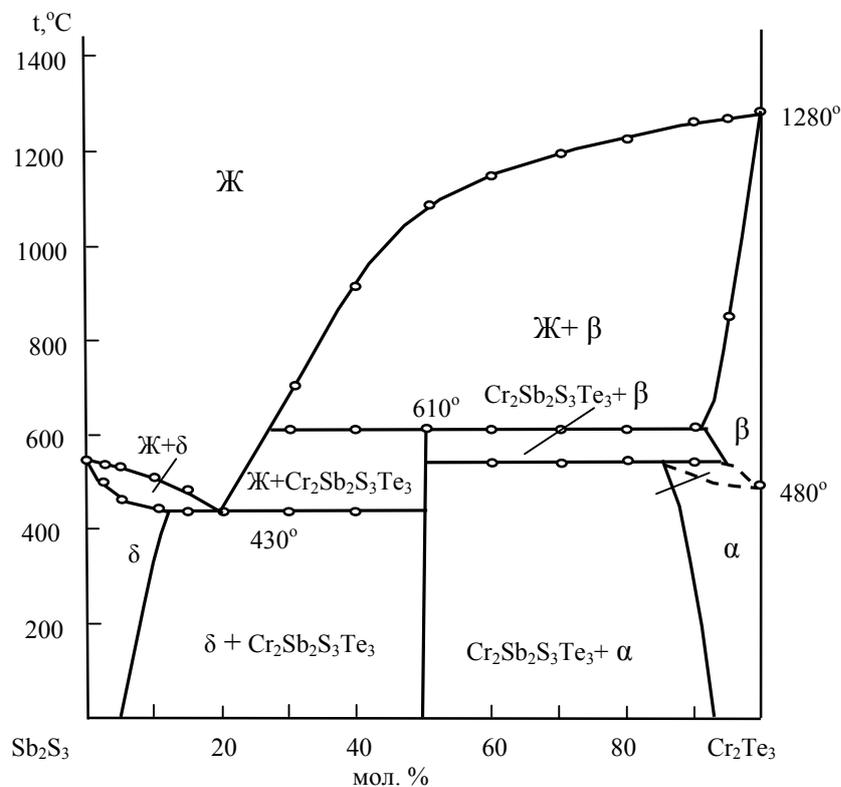


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$

Таблица 1. Состав сплавов системы $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$, результаты ДТА, определения микротвердости и плотности

Состав, мол. %		Термические эффекты, °C	Плотность, 10^3кг/м^3	Микротвердость, МПа		
Sb_2S_3	Cr_2Te_3			α	$Sb_2Cr_2S_3Te_3$	β
				$P = 0.1 \text{ Н}$		$P = 0.2 \text{ Н}$
100	0.0	560	4.63	1400	–	–
97	3.0	500, 555	4.70	1450	–	–
95	5.0	470, 530	4.78	1470	–	–
90	10	440, 515	4.86	1470	–	–
85	15	430, 480	4.97	–	–	–
80	20	430	5.06	Эвтек.	Эвтек.	–
70	30	430, 610, 700	5.29	–	–	–
60	40	430, 610, 920	5.51	–	1750	–
50	50	610, 1090	5.72	–	1750	3280
40	60	540, 610, 1150	5.94	–	1800	3280
30	70	540, 610, 1195	6.16	–	1850	3280
20	80	540, 610, 1230	6.39	–	1880	3280
10	90	540, 610, 1260	6.65	–	–	3280
5.0	95	850, 1270	6.83	–	–	3280
0.0	100	480, 1280	6.82	–	–	3250

Таблица 2. Межплоскостные расстояния (d), интенсивность (I) линий и индексы решетки (hkl) на дифрактограмме соединения $Cr_2Sb_2S_3Te_3$

№	$I, \%$	$d_{\text{экс.}}, \text{Å}$	$d_{\text{выч.}}, \text{Å}$	$1/d^2_{\text{экс.}}, \text{Å}^{-2}$	$1/d^2_{\text{выч.}}, \text{Å}^{-2}$	hkl
1	5.9	10.0289	10.0289	0.0099	0.0099	100
2	15.8	5.5561	5.5561	0.0324	0.0324	003
3	17.4	5.0252	5.0125	0.0396	0.0398	200
4	4.1	3.8528	3.8490	0.0674	0.0675	104
5	6.1	3.3509	3.3445	0.0891	0.0894	300
6	22.5	3.2277	3.2042	0.0960	0.0974	204
7	100	3.1236	3.1159	0.1025	0.1030	311
8	4.4	2.7857	2.7810	0.1288	0.1293	320
9	26	2.6254	2.6380	0.1451	0.1437	322
10	30.	2.3265	2.3344	0.1848	0.1835	331
11	19	2.1097	2.1035	0.2247	0.2260	217
12	23	2.0357	2.0404	0.2413	0.2402	108
13	8.3	1.9602	1.9672	0.2602	0.2584	510
14	8.6	1.7506	1.7453	0.3265	0.3283	426
15	7.2	1.6772	1.6718	0.3555	0.3578	600
16	4.9	1.5776	1.5788	0.4018	0.4012	601
17	6.2	1.5639	1.5665	0.4089	0.4075	540
18	7.1	1.4570	1.4580	0.4711	0.4704	339
19	6.0	1.3475	1.3492	0.5507	0.5493	722
20	6.8	1.3142	1.3170	0.5790	0.5765	730

4. Выводы

Таким образом, методами физико-химического анализа изучена система $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$ и построена ее фазовая диаграмма. Установлено, что разрез $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$ является квазибинарным эв-

тектического типа. Образуется четверное соединение $Cr_2Sb_2S_3Te_3$ в системе при анионном обмене компонентов в соотношении 1:1. Соединение $Cr_2Sb_2S_3Te_3$ образуется по перитектической реакции $M + Cr_2Te_3 \leftrightarrow Cr_2Sb_2S_3Te_3$ при 610 °C. В системе

между α -фазой и $Cr_2Sb_2S_3Te_3$ образуется эвтектика состава 20 мол. % Cr_2Te_3 , температура 430 °C. В системе на основе Sb_2S_3 твердые растворы достигают до 5 мол. % Cr_2Te_3 , а на основе Cr_2Te_3 – до 8 мол. % Sb_2S_3 . По результатам рентгенофазового анализа установлено, что соединение $Cr_2Sb_2S_3Te_3$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 10.03$; $c = 16.67$ Å, $z = 7$, плотность $\rho_{\text{пикн.}} = 5.72$ г/см³, $\rho_{\text{рент.}} = 5.5$ г/см³.

Заявленный вклад авторов

Алиев И. И. – написание статьи и руководство научным исследованием; Мамедов Э. И. – идея научной работы и написание статьи; Юсубов Ф. В. – научное редактирование текста, итоговые выводы; Масиева Л. Ф. – исполнитель научного исследования; Гашимов Х. М. – исполнитель научного 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. Zhou Y., Wang L., Chen S., ... Tang J. Thin-film Sb_2Se_3 photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries. *Nature Photonics*. 2015;9: 409–415. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.78>

2. Fernandez A., Merino M. Preparation and characterization of Sb_2Se_3 thin films prepared by electro-deposition for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*. 2000;366: 202–206. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)00716-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00716-1)

3. Chen, C., Bobela D. C., Yang Y., ... Tang J. Characterization of basic physical properties of Sb_2Se_3 and its relevance for photovoltaics. *Frontiers of Optoelectronics*. 2017;10: 18–30. <https://doi.org/10.1007/s12200-017-0702-z>

4. Магомедов А. З., Алиев А. О., Асланов М. А., Мусаева С. М., Джавадова С. Д. Особенность температурной зависимости спектрального распределения фоточувствительности сегнетоэлектриков-полупроводников $Sb_2S_3-Sb_2Se_3$. *Вестник Бакинского университета. Серия физико-математических наук*. 2004;4: 163–169.

5. Ju T., Koo B., Jo J. W., Ko M. J. Enhanced photovoltaic performance of solution-processed Sb_2Se_3 thin film solar cells by optimizing device structure. *Current Applied Physics*. 2020;20(2): 282–287. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.11.018>

6. Kumar P., Sathiaraj T. S., Thangaraj R. Optical properties of amorphous $Sb_2Se_3:Sn$ films. *Philosophical*

Magazine Letters. 2010;90(3): 183–192 <https://doi.org/10.1080/09500830903520704>

7. Rajpure K. Y., Bhosale C. H. Effect of Se source on properties of spray deposited Sb_2Se_3 thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 2000;62: 169–174. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00173-x](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00173-x)

8. Vieira E. M. F., Figueira J., Pires A. L., ... Goncalves L. M. Enhanced thermoelectric properties of Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 films for flexible thermal sensors. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;774(5): 1102–1116. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.324>

9. Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang, S.-C. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*. 2009;5(6): 438–442. <https://doi.org/10.1038/nphys1270>

10. Wang G., Cagin T. Electronic structure of the thermoelectric materials Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 from first-principles calculations. *Physical Review B*. 2007;76: 075201–8. <https://doi.org/10.1103/physrevb.76.075201>

11. Xu B., Zhang J., Yu G., Ma S., Wang Y., Wang Y. Thermoelectric properties of monolayer Sb_2Te_3 . *Journal of Applied Physics*. 2018;124(16): 165104. <https://doi.org/10.1063/1.5051470>

12. Kulbachinskii V. A., Kytin V. G., Zinoviev D. A., ... Banerjee A. Thermoelectric properties of Sb_2Te_3 -based nanocomposites with graphite. *Semiconductors*. 2019;53: 638–640 <https://doi.org/10.1134/S1063782619050129>

13. Liu X., Chen J., Luo M., ... Tang J. Thermal evaporation and characterization of Sb_2Se_3 thin film for substrate Sb_2Se_3/CdS solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014;6: 10687–10695. <https://doi.org/10.1021/am502427s>

14. Kutasov V. A. Shifting the maximum figure-of-merit of $(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3$ thermoelectrics to lower temperatures. In: *Thermoelectrics Handbook*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press; 2005. 37–18–37–31. <https://doi.org/10.1201/9781420038903.ch37>

15. Заргарова М. И., Мамедов А. Н., Аждарова Д. С., Ахмедова (Велиев) Дж. А., Абилов Ч. И. *Неорганические вещества, синтезированные и исследованные в Азербайджане*. Справочник. Баку: Элм.; 2004. 462 с.

16. Yamashita O., Yamauchi H., Yamaguchi Y. et al. Magnetic properties of the system $CuCr_2Se_4-xYx$ ($Y=C1, Br$). *Journal of the Physical Society of Japan*. 1979;47(2): 450–454. <https://doi.org/10.1143/jpsj.47.450>

17. Koroleva L. I., Lukina L. N., Busheva E. V., Shabunina G. G., Aminov T. G. $CuCr_2Se_4-xSb_x$: a new magnetic semiconductor. *Inorganic Materials*. 1999;35(12): 1217–1220. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13328594>

18. Aminov T. G., Arbuzova T. I., Busheva E. V., Shabunina G. G. $CuCr_{2-x}SSb_xSe_4$ and $Cu_{1-y}Sb_yCr_2Se_4$

solid solution. *Inorganic Materials*. 2000;36(2): 114–118. <https://doi.org/10.1007/BF02758008>

19. Nakatani I., Nose H., Masumoto K. Magnetic properties of $CuCr_2Se_4$ single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1978;39(7): 743–749. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(78\)90008-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(78)90008-2)

20. *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник. М.: Изд. Наука. 1979. 339 с.

21. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Справочник. В 3-х т. / Под. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1997. 1023 с.

Информация об авторах

Алиев Имир Ильяс оглы, д. х. н., профессор, руководитель лаборатории, Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Ф. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-7694-1400>
aliyevimir@rambler.ru

Мамедов Эльман Идрис оглы, д. х. н., профессор, Азербайджанский технический университет (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0000-8948-7019>
kimya@aztu.edu.az

Юсубов Фехраддин Вели оглы, д. х. н. профессор, заведующий кафедрой Азербайджанский технический университет (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-3496-8947>
yusubov@asoju.edu.az

Масиева Ламан Фахири кызы, аспирантка, Азербайджанский технический университет (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-9908-7294>
leman_mesiyeva@mail.ru

Гашимов Халиг Мамед оглы, к. х. н., доцент, Азербайджанский государственный экономический университет (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-2208-2655>
xaliq1949@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2023; одобрена после рецензирования 10.11.2023; принята к публикации 15.11.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 666.9.035

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11935>**Исследование процессов структурообразования и набора прочности наномодифицированных цементных систем при продолжительном твердении**

О. В. Артамонова, М. А. Шведова✉

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»,
ул. XX-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация***Аннотация**

В работе исследовано влияние наноразмерных добавок на структурообразование и прочностные характеристики цементных систем при продолжительности их твердения до десяти лет. Изучение процессов структурообразования модифицированных цементных систем показало, что в них происходит существенное ускорение процесса гидратации цемента в ранний период твердения, несмотря на снижение водосодержания. Установлено, что фазовые превращения и изменение фазового состава во всех системах наблюдаются на протяжении всего исследуемого периода твердения. При этом в поздние сроки твердения наблюдается формирование устойчивых гидратных новообразований (ксонотлита, афвиллита, эттрингита), способных к созданию более низкоразмерной, плотной и однородной структуры наномодифицированного цементного камня. Это обеспечивает наномодифицированным цементным системам высокие значения прочности при сжатии ($R_{ск}$) как на ранних, так и на продолжительных стадиях твердения. При этом наибольшими прочностными показателями на протяжении всего времени исследования ($R_{ск} = 85$ МПа, при продолжительности твердения 28 суток и $R_{ск} = 157$ МПа, при продолжительности твердения 10 лет) характеризуется цементная система, модифицированная комплексной наноразмерной добавкой на основе частиц SiO_2 .

Ключевые слова: цементные системы, наночастицы SiO_2 , углеродные нанотрубки, структурообразование, продолжительное твердение, прочность при сжатии

Благодарности: Экспериментальные исследования, представленные в работе, проводились с использованием оборудования ЦКП имени проф. Ю. М. Борисова ВГТУ, при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-15-2021-662.

Для цитирования: Артамонова О. В., Шведова М. А. Исследование процессов структурообразования и набора прочности наномодифицированных цементных систем при продолжительном твердении. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 204–212. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11935>

For citation: Artamonova O. V., Shvedova M. A. Study of the processes of formation of the structure and strength gain of nanomodified cement systems during long-term hardening. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 204–212. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11935>

✉ Шведова Мария Александровна, e-mail: marishwedowa@mail.ru

© Артамонова О. В., Шведова М. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Принятые в статье обозначения

Ц – цемент;

В – вода;

В/Ц – водоцементное отношение;

КНД – комплексная нанодобавка на основе частиц SiO_2 ;

УНТ – углеродные нанотрубки

1. Введение

Повышение и регулирование длительной прочности цементных композитов является актуальной проблемой для отечественных и зарубежных исследователей в связи с широкой практической значимостью этих материалов. В настоящее время это особенно важно вследствие получения и использования цементных композитов нового поколения, обладающих высокой прочностью и однородностью, низкой пористостью. Такие эксплуатационные показатели достигаются путем нано- и микромодифицирования структуры цементных композитов различными химическими добавками, которые одновременно представляют собой и компонент цементной матрицы, и технологический прием достижения необходимых свойств. Причем роль химических добавок в технологии современных цементных композитов возрастает в соответствии с увеличением их влияния на процессы гидратации и формирования структуры цементного камня. В работе [1] авторы предполагают, что прирост прочности цементных систем во времени можно описать пилообразной кривой, что обусловлено протеканием процесса гидролиза по связям Si-O-Si (обеспечивают 50–60 % прочности [2]), в результате которого будут происходить физико-химические изменения в структуре цементного камня.

Ранее в работах отечественных [3–6] и зарубежных ученых [7–10] установлено, что использование химических добавок, обладающих пластифицирующим действием, в технологии цементных композитов конструкционного назначения является наиболее обоснованным способом регулирования их фазового состава, микроструктуры и прочностных свойств. Например, в работах [3, 4] исследовали влияние способа введения и дозировки суперпластификатора С-3 (на основе сульфированных нафталинформальдегидных поликонденсатов) на формирование длительной прочности цементного камня сроком до 18 лет. Установлено, что значения прочностных характеристик исследуемых цементных систем зависят от концентрации суперпласти-

фикатора и, в сравнении с эталонной немодифицированной системой, могут быть как выше, так и ниже. Это обусловлено тем, что в твердеющем цементном камне происходит одновременная кристаллизация различных по количеству и составу гидратных новообразований из твердого раствора внедрения $(\text{CaO})_x - (\text{SiO}_2)_y - (\text{H}_2\text{O})_z$, сформировавшегося на ранних стадиях гидратации цемента.

Стоит отметить, что сегодня модифицирующие добавки для цементных композитов являются комплексными, т. е. содержат в своем составе не только суперпластификатор, но и различные микро- и нанодобавки неорганической природы [10–16]. При этом установление взаимосвязи параметров конструкционной прочности цементных композитов с технологической процедурой дозирования и оптимальной дозировкой добавки является основной задачей в проблеме модифицирования цементных систем современными комплексными добавками.

В частности, собственные экспериментальные исследования [17–19], а также результаты, полученные другими учеными [5–9], позволили установить, что комплексные добавки на основе наноразмерного SiO_2 , а также наноразмерные углеродные и хризотилловые трубки положительно влияют на структурообразование и прочностные характеристики цементных композитов в начальный период их твердения (до 28 суток).

Научные работы, рассматривающие вопросы влияния наноразмерных частиц на формирование структуры и прочностные характеристики цементных систем при продолжительном твердении, практически отсутствуют. Однако данная проблема является актуальной, поскольку предполагается, что на поздних стадиях твердения химически активные наноразмерные частицы в составе цементных композитов могут способствовать протеканию двух разнонаправленных процессов – эволюции и самоорганизации структуры композитов с соответствующем увеличением их прочностных характеристик, или деградации структуры, что может быть связано с ростом напряжений и деформаций во времени, приводящих в итоге к разрушению материала [20].

Цель данной работы состояла в исследовании процессов структурообразования и набора прочности наномодифицированного цементного камня при продолжительности его твердения до 10 лет.

2. Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов при создании цементных систем использовали: рядовой портландцемент (Ц) ЦЕМ I 42,5 производства АО «ЕВРОЦЕМЕНТ ГРУП» (ГОСТ 31108-2016); водопроводную воду (В) (ГОСТ 23732-2011); углеродные нанотрубки (УНТ) фуллероидного типа марки *Nanocyl-7000* ($l = 700\text{--}3000$ нм, $d = 5\text{--}35$ нм), полученные методом химического осаждения из газовой фазы; комплексную наноразмерную добавку (КНД), состоящую из частиц SiO_2 со средним диаметром $d_{cp} \sim 10$ нм и суперпластификатора марки *Sika® ViscoCrete® 20 HE*, производства ООО «Зика». Синтез КНД осуществлялся золь-гель методом, который подробно изложен в работе [17].

Приготовление смесей осуществляли путем перемешивания портландцемента с жидким затворителем, содержащим наноразмерные добавки. Водоцементное отношение (В/Ц) для каждой системы подбиралось на основании показателя нормальной плотности цементного теста. Были получены 3 системы – эталонная Ц – В (В/Ц = 0.45), Ц – КНД (В/Ц = 0.27), Ц – УНТ (В/Ц = 0.27). Массовая доля наноразмерных частиц КНД и УНТ, необходимая для модифицирования цементных систем, была определена ранее [18, 19] и составляла 0.01 % от массы цемента. Отформованные образцы помещали в камеру нормального твердения ($T = 21$ °С, $W = 100$ %), где они выдерживались в течение необходимого времени (28 суток, 1 год, 5 и 10 лет).

Исследование степени гидратации (C_r) и фазового состава цементных систем осуществляли на дифрактометре *ARL X'TRA* (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.541788$ Å) методом порошковой рентгеновской дифрактометрии. Обработку первичных результатов осуществляли с помощью программного комплекса *PDWin 4.0* [21].

Расчет значений C_r цементных систем проводили согласно соотношению (1). Для этого определяли содержание фазы алита ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S)) в образце чистого цементного клинкера и в исследуемых цементных системах [22]:

$$C_r(C_3S) = \left(1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0}\right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $I_{\text{мод}}$ – интенсивность максимального пика фазы C_3S ($d = 2.75$ Å) в образцах цементного камня разного состава и возраста твердения; I_0 – интенсивность максимального пика фазы C_3S в исходном цементе ($d = 2.75$ Å).

Особенности микроструктуры цементных систем определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе *Phenom XL*, $v_{\text{уск}} = 15$ кВ, $P = 0.10$ Па) с использованием детектора обратно-рассеянных электронов. В качестве образца использовали скол цементного камня.

Исследование прочностных характеристик цементных систем проводили на испытательной машине *INSTRON Sates 1500HDS*. Для этого проводили разрушение серии (9–12 штук) образцов-кубов размером $5\times 5\times 5$ см. В результате испытаний установлено, что значения коэффициента изменчивости внутри одной серии образцов составляет 7–10 %.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Процессы гидратации и формирования структуры цементных систем

Установлено, что интенсивность процессов гидратации цемента при введении КНД и УНТ существенно увеличивается в начальный период твердения (рис. 1, 2). Уже в проектном возрасте 28 суток в наномодифицированных цементных системах (Ц – КНД и Ц – УНТ) значение показателя C_r составляет ~ 90 %. В эталонной системе без модификаторов подобное значение фиксируется только по прошествии 10 лет.

Фазовый состав всех исследуемых систем (рис. 1, табл. 1) через 28 суток твердения преимущественно представлен фазами тоберморито-подобного ($x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$), первичного ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O} - \text{CSH}$) и вторичного ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{SH}$) гидросиликатов кальция.

На данном этапе твердения помимо указанных фаз в системе Ц – КНД происходит дополнительное формирование фазы высокоосновного гидросиликата кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а в эталонной системе Ц – В наблюдается наличие фазы портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Можно предположить, что гетерогенный процесс образования гидросиликатных фаз в эталонной и модифицированных цементных системах протекает по-разному. В начальный период твердения до 28 суток протекает конгруэнтное растворение и гидратация основных клинкерных минералов [18]. При этом образуется твердый раствор внедрения переменного состава $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$, который в дальнейшем претерпевает распад на несколько фаз. В эталонной системе Ц – В твердый раствор внедрения распадается в основном на тоберморит и фазу C_2SH , при этом в модифицированных системах

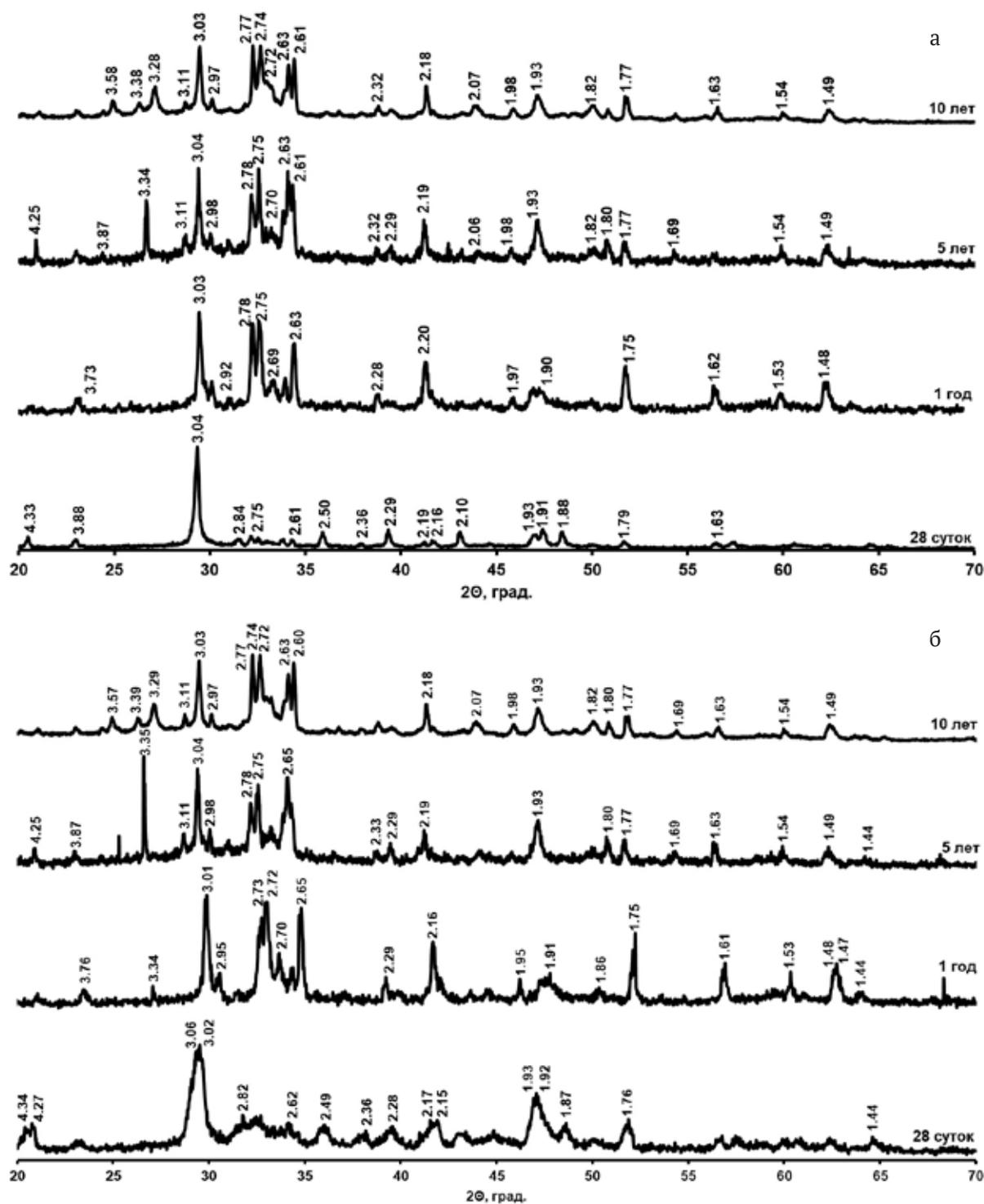


Рис. 1. Дифрактограммы наномодифицированных цементных систем: а) Ц – КНД; б) Ц – УНТ
 $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.34; 3.05; 2.93; 2.80; 2.31; 1.83$); $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.24; 3.01; 2.78; 2.50; 2.23; 1.77$); $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.34; 3.01; 2.92; 2.25; 1.96; 1.81$); $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.33; 3.04; 2.92; 2.84; 1.88; 1.77$); $3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.07; 2.97; 2.72; 2.62; 2.22; 1.74$); $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.24; 3.84; 3.36; 3.15; 2.85; 2.25$); $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.05; 2.74; 2.31; 2.21; 1.92; 1.68$); $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($d = 2.99; 2.77; 2.67; 2.25; 1.80; 1.61$); $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.65; 3.23; 3.07; 2.83; 2.04; 1.95$); $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.57; 3.13; 2.75; 2.58; 2.34; 1.79$); $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ($d = 2.88; 2.78; 2.67; 2.35; 1.93; 1.82$); $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.07; 2.74; 2.24; 1.99; 1.70; 1.64$); $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.34; 3.19; 2.74; 2.70; 2.66; 1.81$); $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3.40; 2.93; 2.55$); $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d = 4.90; 3.02; 2.79; 1.62; 1.54; 1.50$); $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 3.11; 2.63; 1.93; 1.79; 1.69; 1.49$) [19]

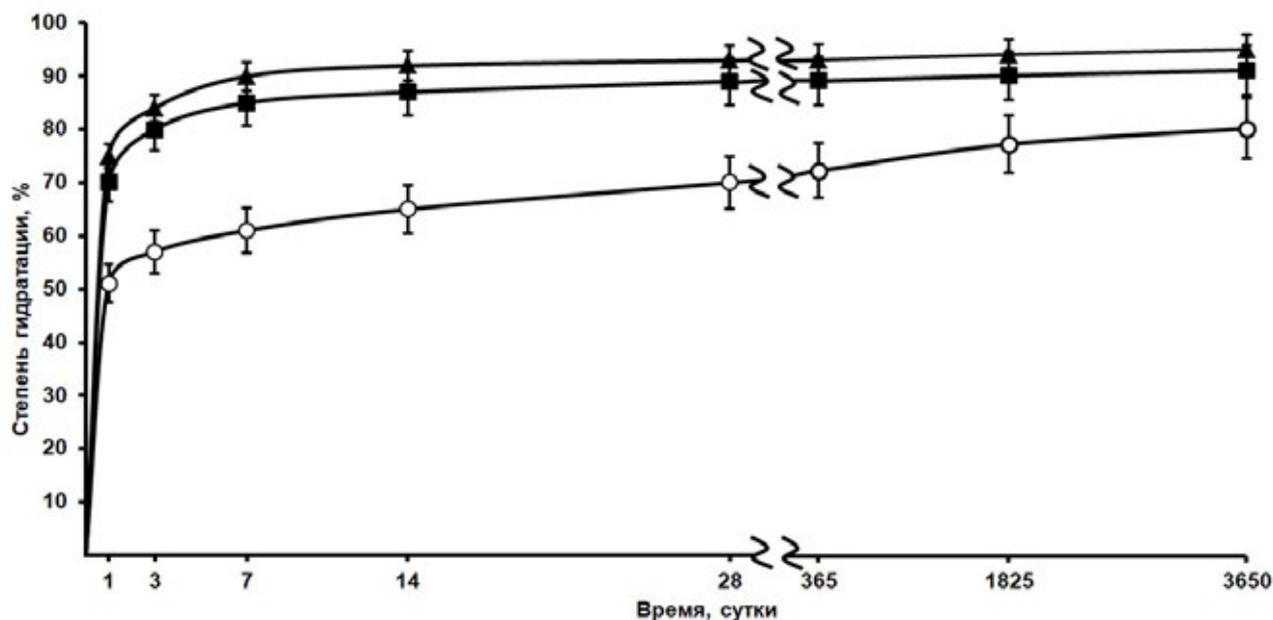


Рис. 2. Кинетика гидратации цементных систем при продолжительности их твердения до 10 лет. Обозначено: ○ – Ц – В; ▲ – Ц – КНД; ■ – Ц – УНТ

Таблица 1. Фазовый состав и морфология цементных систем при продолжительности твердения до 10 лет

Система	Фазовый состав системы / морфология кристаллов			
	28 суток	1 год	5 лет	10 лет
Ц – В (В/Ц = 0.45)	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O / Пластинчатые 2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / Пластинчатые CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / Игольчатые Ca(OH) ₂ / Пластинчато-призматические	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / Игольчатые xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O / Пластинчатые 2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / Пластинчатые Ca(OH) ₂ / Пластинчато-призматические	2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / Пластинчатые (CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O / Пластинчатые CaO·Al ₂ O ₃ ·8.5H ₂ O / Гексагональные пластинчатые Ca(OH) ₂ / Пластинчато-призматические	2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O / Пластинчатые 3CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·4H ₂ O / Гексагональные пластинчатые 3CaO·Fe ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·16H ₂ O / Гексагональные пластинчатые Ca(OH) ₂ / Пластинчато-призматические
Ц – КНД (В/Ц = 0.27)	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O / Пластинчатые 3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O / Гексагональные пластинчатые CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / Игольчатые	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / Игольчатые 4CaO·Al ₂ O ₃ ·19H ₂ O / Гексагональные пластинчатые 3(2CaO·SiO ₂)·2H ₂ O / Гексагональные пластинчатые	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / Игольчатые CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·4H ₂ O / Гексагональные пластинчатые 2CaO·3SiO ₂ ·H ₂ O / Гексагональные пластинчатые	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O / Волокнистые и игольчатые 3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O / Волокнистые и игольчатые 2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / Пластинчатые
Ц – УНТ (В/Ц = 0.27)	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O / Пластинчатые 2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / Пластинчатые CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / Игольчатые	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / Игольчатые 3CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·4H ₂ O / Гексагональные пластинчатые 3(2CaO·SiO ₂)·2H ₂ O / Гексагональные пластинчатые	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / Игольчатые 4CaO·Al ₂ O ₃ ·19H ₂ O / Гексагональные пластинчатые 3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O / Волокнистые и игольчатые	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O / Волокнистые и игольчатые 3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O / Волокнистые и игольчатые 2CaO·SiO ₂ ·0.5H ₂ O / Пластинчатые

под воздействием активных наноразмерных частиц происходит преимущественно формирование фаз гидросиликата кальция CSH с величиной $x = 0.8-1.5$.

В дальнейшем отметим, что на протяжении 10 лет фазовые превращения и изменение фазового состава наблюдаются во всех системах.

После 1 года твердения фазовый состав эталонной немодифицированной системы практически не меняется, а в наномодифицированных системах он меняется существенно: тоберморитоподобная фаза переходит в высокоосновный гидросиликат кальция ($3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2H_2O$); вместе с этим в цементной системе с добавкой КНД формируется фаза высокососновного гидроалюмината кальция ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$), а в системе с добавкой УНТ – фаза гидроалюмосиликата кальция ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$).

После 5 лет твердения в эталонной системе начинает формироваться низкоосновный гидроалюминат кальция ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8.5H_2O$), что было характерно для 1 года твердения в наномодифицированных системах. Увеличение содержания низкоосновных гидроалюмосиликатов кальция ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$) и гидросиликатов кальция ($2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$) наблюдается в модифицированной системе Ц – КНД. Это может быть связано с введением в систему наноразмерных частиц SiO_2 , которые родственны по своему кристаллохимическому строению минералам цементного камня, и способны к химическому взаимодействию с клинкерными минералами цемента, что приводит к понижению основности образующихся гидросиликатных фаз.

Для системы Ц – УНТ, наоборот, наблюдается формирование стабильных высокоосновных гидроалюмината ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$) и гидросиликата ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$) кальция.

После 10 лет твердения в эталонной системе начинают формироваться высокоосновные гидросиликаты и гидроалюмосиликаты кальция, а также низкосульфатная форма гидросульфогидрата кальция ($3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 16H_2O$).

Стоит отметить, что в эталонной системе Ц – В фиксируется наличие фазы портландита на протяжении всего процесса твердения, в отличие от модифицированных систем, в которых данная фаза отсутствует.

Таким образом, фазовый состав наномодифицированных систем при продолжительном твердении характеризуется фор-

мированием стабильных минералов ксонотлита ($6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$), при этом в системе Ц – КНД дополнительно образуется афвиллит ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$), а в системе Ц – УНТ – эттрингит ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$). Полученные данные согласуются с результатами, представленными в работе [3].

Данные рентгенофазового анализа хорошо коррелируют с результатами СЭМ (рис. 3). Установлено, что морфология частиц немодифицированного и наномодифицированного цементного камня отличается на протяжении всего исследуемого периода твердения. В эталонной системе Ц – В при продолжительности твердения 28 суток (рис. 3а) формируется неоднородная структура цементного камня, состоящая преимущественно из аморфно-кристаллического гидросиликатного геля и крупных пластинчатых кристаллов портландита.

В наномодифицированных системах в аналогичный период твердения (рис. 3г, ж) происходит образование наноразмерных кристаллитов с небольшим размером зерна, формирующих более однородную структуру. Вместе с этим, в исследуемых системах можно отметить наличие слабо закристаллизованного геля, характерного для первичных низкоосновных гидросиликатов кальция, а также волокнистые и игольчатые новообразования, вероятно, сформированные вторичными высокоосновными гидросиликатами кальция. Стоит отметить, что кристаллиты образуют между собой большое количество контактов примыкания и срастания, что позволяет наномодифицированным системам достичь высоких показателей $R_{ск}$ уже на ранних сроках твердения.

При продолжительности твердения 5 лет эталонная система (рис. 3б) характеризуется неоднородной морфологией цементного камня, с преимущественно пластинчатыми кристаллами разного размера; в модифицированных системах Ц – КНД и Ц – УНТ (рис. 3д, з) наблюдается соответственно преимущественно волокнисто-пластинчатая и волокнисто-игольчатая морфология образующихся кристаллов. По прошествии 10 лет (рис. 3е, и) структуру наномодифицированного цементного камня можно охарактеризовать как плотную, сформированную кристаллитами преимущественно волокнистого и пластинчатого строения, образующих друг с другом и другими гидратными новообразованиями контакты примыкания, срастания и прорастания.

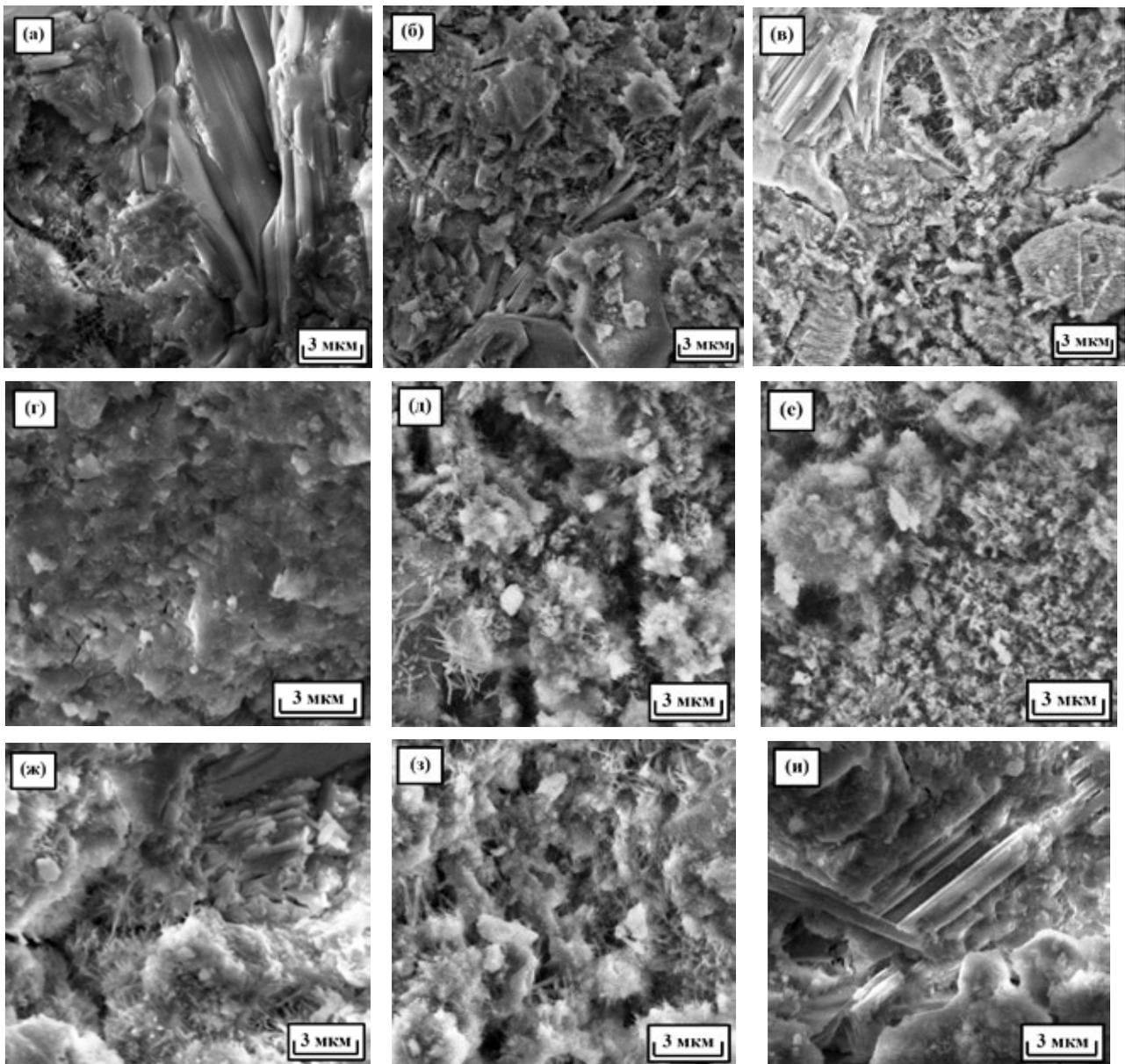


Рис. 3. Микрофотографии исследуемых цементных систем: Ц – В (а, б, в); Ц – КНД (г, д, е); Ц – УНТ (ж, з, и) при различной продолжительности твердения (28 суток – а, г, ж; 5 лет – б, д, з; 10 лет – в, е, и)

3.2. Прочностные характеристики цементных систем

В табл. 2 представлены результаты определения предела прочности при сжатии исследуемых цементных систем. Установлено, что по прошествии 28 суток значение $R_{сж}$ в системе Ц – КНД достигает 85 МПа, а в системе Ц – УНТ – 78 МПа. Аналогичное значение (80 МПа) в эталонной системе без добавок достигается только после 10 лет твердения. В дальнейшем в течение всего периода твердения для цементных систем наблюдается постепенное увеличение прочностных характеристик. Максимальное

значение показателя $R_{сж}$ достигается по прошествии 10 лет в системе Ц – КНД и составляет 157 МПа.

В табл. 2 приведены значения коэффициента нарастания прочности во времени (β_t), который рассчитывался как отношение фактической прочности при сжатии (R_t) цементного камня в заданном возрасте t к прочности при сжатии (R_{28}) в возрасте 28 суток. Можно отметить, что для цементных систем с добавками КНД и УНТ получены более высокие значения β_t по сравнению с эталонной системой на протяжении всего исследованного периода твердения.

Таблица 2. Кинетика прочности цементных систем при продолжительности их твердения до 10 лет

Система	В/Ц	Предел прочности при сжатии ($R_{сж}$), МПа / Коэффициент нарастания прочности (β_t), отн. ед.			
		28 суток	1 год	5 лет	10 лет
Ц – В	0.45	53 / 1	68 / 1.28	74 / 1.39	80 / 1.51
Ц – КНД	0.27	85 / 1	111 / 1.31	132 / 1.55	157 / 1.85
Ц – УНТ	0.27	78 / 1	103 / 1.32	112 / 1.44	121 / 1.55

4. Заключение

Установлено положительное влияние наноразмерных добавок на процессы гидратации и структурообразования цементных систем при продолжительности твердения до 10 лет. Результаты исследований показывают, что в наномодифицированных цементных системах достигаются высокие значения степеней гидратации как на ранних, так и продолжительных этапах твердения. При этом происходит формирование устойчивых гидратных новообразований различного состава, кристаллизующихся преимущественно в виде волокон и пластинок, и характеризующихся при этом большим числом контактов срастания и прорастания между собой и другими гидратными новообразованиями.

Установлено, что по сравнению с эталонной системой цементные системы с добавками наноразмерных частиц характеризуются высокими значениями предела прочности при сжатии на протяжении всего исследуемого времени твердения. Наибольшим показателем $R_{сж}$ как в 28 сутки твердения (85 МПа), так и при продолжительности твердения 10 лет (157 МПа) обладает цементная система, модифицированная КНД на основе частиц SiO_2 .

Заявленный вклад авторов

Артамонова О. В. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы. Шведова М. А. – проведение исследования, написание обзора и редактирование текста.

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. Мчедлов-Петросян О. П., Чернявский В. Л., Ольгинский А. Г. Поздние стадии гидратации цемента. *Цемент*. 1982;9: 15–17.

2. Сычев М. М. Некоторые вопросы химии бетона и цементного камня. *Журнал прикладной химии Академии наук СССР*. 1981;LIV(9): 2036–2043.

3. Макридин Н. И., Максимова И. Н., Овсяюкова Ю. В. Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня. Часть 1. *Строительные материалы*. 2010;10: 74–77. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15506100>

4. Максимова И. Н., Ерофеев В. Т., Макридин Н. И., Полубарова Ю. В. Анализ влияния суперпластификатора на фазовый состав и параметры структурной механики разрушения цементного камня разного возраста. *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2016;5(689): 29–38. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20174524>

5. Потапов В. В., Туманов А. В., Закуражнов М. С., Сердан А. А., Кашутин А. Н., Шалаев К. С. Повышение прочности бетона введением наночастиц SiO_2 . *Физика и химия стекла*. 2013;39(4): 611–617. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20174524>

6. Урханова Л. А., Лхасаранов С. А., Буянтеев С. Л., Кузнецова А. Ю. О влиянии углеродных наноматериалов на свойства цемента и бетона. *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2016;8(5): 16–41. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-16-41>

7. Reches Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. *Construction and Building Materials*. 2018;175: 483–495. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214>

8. Paul S. C., van Rooyen A. S., van Zijl G. P. A. G., Petrik L. F. Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review. *Construction and Building Materials*. 2018;189: 1019–1034. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.062>

9. Tolchikov Yu. N., Mikhaleva Z. A., Tkachev A. G., Artamonova O. V., Kashirin M. A., Auad M. S. The effect of a carbon nanotubes-based modifier on the formation of the cement stone structure. *Advanced materials and technologies*. 2018;3: 49–56. <https://doi.org/10.17277/amt.2018.03.pp.049-056>

10. Najafi Kani E., Rafiean A. H., Alishah A., Hojjati Astani S., Ghaffar S. H.. The effects of nano- Fe_2O_3

on the mechanical, physical and microstructure of cementitious composites. *Construction and Building Materials*. 2021;266: 121137. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121137>

11. Singh M., Srivastava A., Bhunia D. Long term strength and durability parameters of hardened concrete on partially replacing cement by dried waste marble powder slurry. *Construction and Building Materials*. 2019;198: 553–569. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.005>

12. Nili M., Afroughsabet V. The long-term compressive strength and durability properties of silica fume fiber-reinforced concrete. *Materials Science and Engineering A*. 2012;531: 107–111. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.042>

13. Persson B. Seven-year study on the effect of silica fume in concrete. *Advanced Cement Based Materials*. 1998;7(3-4): 139 – 155. [https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(98\)00003-0](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(98)00003-0)

14. Ho L. S., Huynh T.-P. Long-term mechanical properties and durability of high-strength concrete containing high-volume local fly ash as a partial cement substitution. *Results in Engineering*. 2023;18: 101113. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101113>

15. Huang Q., Xiong G., Fang Z., ... Zhu X. Long-term performance and microstructural characteristics of cement mortars containing nano-SiO₂ exposed to sodium sulfate attack. *Construction and Building Materials*. 2023;364: 130011. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.130011>

16. Каприелов С. С., Шейнфельд А. В., Дондуков В. Г. Цементы и добавки для производства высокопрочных бетонов. *Строительные материалы*. 2017;11: 4–10. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30744332>

17. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография / О. В. Артамонова. Воронеж: Воронежский ГАСУ; 2016. 100 с.

18. Артамонова О. В., Славчева Г. С., Чернышов Е. М. Эффективность применения комплексных наноразмерных добавок для цементных систем. *Неорганические материалы*. 2017;53(10):

1105–1110. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1710013X>

19. Артамонова О. В., Славчева Г. С., Шведова М. А. Эффективность применения добавок нанотубулярной морфологии для модифицирования цементных систем. *Неорганические материалы*. 2020;56(1): 110–116. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20010029>

20. Артамонова О. В., Шведова М. А. Влияние наноразмерных добавок на формирование структуры и прочностные характеристики цементного камня при длительном твердении. *Техника и технология силикатов*. 2021;28(4): 159–164. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48238746>

21. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. © 1987 – 1995. JCPDS – ICDD. Newtown Square, PA. 19073. USA. Режим доступа: <https://www.icdd.com/>

22. Bullard J. W., Jennings H. M., Livingston R. A., ... Thomas J. J. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 2011;41: 1208–1223. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>

Информация об авторах

Артамонова Ольга Владимировна, д. т. н., доцент, профессор кафедры химии и химической технологии материалов, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9157-527X>
ol_artam@rambler.ru

Шведова Мария Александровна, к. т. н., н. с. Высшей школы строительного материаловедения (Академия развития строительного комплекса), Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6484-8719>
marishwedowa@mail.ru

Поступила в редакцию 05.09.2023; одобрена после рецензирования 09.10.2023; принята к публикации 15.11.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.653.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12082>**Фотоэлектрохимическая активность оксидных пленок на серебряно-палладиевых сплавах в щелочном растворе**

И. А. Белянская, М. Ю. Бочарникова, М. М. Муртазин, С. Н. Грушевская✉, О. А. Козадеров, А. В. Введенский

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

Постоянно растущие потребности человечества в энергии вызывают ряд серьезных экологических проблем. Одним из методов их устранения является фотокаталитическое или фотоэлектрохимическое получение достаточно экологичного топлива – газообразного водорода. Развитие работ в данном направлении преимущественно связано с поиском полупроводникового материала, в наибольшей степени подходящего для фотокатализа. В качестве такого материала могут быть использованы оксиды некоторых металлов, в том числе, серебра. Фотокаталитическая или фотоэлектрохимическая активность оксида определяется особенностями его электронного строения и может значительно повышаться в случае его комбинирования с другим оксидом. В связи с этим анодное окисление бинарных сплавов рассматривается как доступный и, что особенно важно, контролируемый способ комбинирования оксидов различных металлов. Цель работы – выявить роль сплавообразования серебра с палладием в фотоэлектрохимической активности оксидных пленок, анодно сформированных в деаэрированном 0.1 М КОН.

Анодное формирование оксидных пленок осуществляли потенциодинамическим методом в щелочной среде на серебре и его сплавах с палладием, концентрация которого составляла от 5 до 30 ат. %. Фотоэлектрохимическую активность оценивали по величине фототока, генерируемого в оксидной пленке непосредственно в ходе ее формирования и последующего восстановления. Фототок измеряли в импульсном режиме освещения поверхности электрода квазимонохроматическим светодиодом с длиной волны 470 нм.

На всех изученных образцах регистрируется положительный фототок, который указывает на преобладание донорных дефектов структуры в формирующейся оксидной пленке. С ростом концентрации палладия в сплаве область потенциалов фотоэлектрохимической активности анодно сформированных оксидных пленок расширяется. Максимальный фототок, достигаемый в процессе анодного потенциодинамического формирования оксидной пленки, тем выше, чем меньше концентрация палладия. В ходе катодного потенциодинамического восстановления сформированных оксидных пленок удается зарегистрировать еще более высокие значения фототоков, чем при их анодном формировании. Наибольшая фотоэлектрохимическая активность, характеризуемая плотностью фототока 2.89 мкА/см² и эффективностью преобразования энергии фотона в ток 7.6 %, наблюдается в оксидной пленке, анодно сформированной на серебре к моменту достижения потенциала 0.6 В. Сопоставимые значения фототока и квантовой эффективности (2.12 мкА/см² и 5.6 %) регистрируются в оксидной пленке на сплаве с концентрацией палладия 10 ат. % в ходе ее потенциодинамического восстановления.

Ключевые слова: серебряно-палладиевые сплавы, анодное оксидообразование, фотоэлектрохимическая активность, фототок, циклическая вольтамперометрия

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУзам в сфере научной деятельности на 2022-2024 годы, проект № FZGU-2022-0003.

✉ Грушевская Светлана Николаевна, e-mail: sg@chem.vsu.ru

© Белянская И. А., Бочарникова М. Ю., Муртазин М. М., Грушевская С. Н., Козадеров О. А., Введенский А. В., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Благодарности: Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ – Агапову Борису Львовичу за выполнение энергодисперсионного микроанализа и Канныкину Сергею Владимировичу за выполнение рентгеновской дифрактомерии.

Для цитирования: Белянская И. А., Бочарникова М. Ю., Муртазин М. М., Грушевская С. Н., Козадеров О. А., Введенский А. В. Фотоэлектрохимическая активность оксидных пленок на серебряно-палладиевых сплавах в щелочном растворе. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 213–224. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12082>

For citation: Belyanskaya I. A., Bocharnikova M. Y., Murtazin M. M., Grushevskaya S. N., Kozaderov O. A., Vvedenskii A. V. Photoelectrochemical activity of oxide films on silver-palladium alloys in alkaline solution. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 213–224. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12082>

1. Введение

Полупроводниковые оксиды металлов применяются в современных технологиях опто- и микроэлектроники (включая комплементарные структуры металл-оксид-полупроводник), электрокатализа, изготовления сенсорных и токогенерирующих устройств, а также фотокаталитического и фотоэлектрохимического получения водорода [1–3]. Такие технологии получения водорода в последние десятилетия получают особенно интенсивное развитие, так как позволяют решать проблемы с постоянно растущими потребностями человечества в энергии достаточно экологичным способом.

Как в фотокаталитических, так и в фотоэлектрохимических процессах первой стадией является освещение полупроводникового материала и генерация электронно-дырочных пар [4–7]. Далее носители заряда разделяются в пространстве, мигрируют к границам раздела и переходят в электролит. В случае фотокатализа фотоиндуцированные электроны и дырки участвуют в процессах восстановления и окисления, происходящих на границах раздела полупроводник / электролит [6]. В случае фотоэлектрокатализа процесс восстановления или окисления протекает на границе полупроводниковый фотокатод / электролит, а носители заряда перемещаются от одного электрода до второго по внешней цепи [7]. Из-за наличия сходных стадий обычно наблюдается корреляция между скоростью фотокаталитической реакции и плотностью фототока [8, 9]. Таким образом, для оценки фотокаталитической активности полупроводниковых материалов можно использовать значения фототока, генерируемого в них при освещении [9].

Эффективность процессов фотокатализа и фотоэлектролиза определяется особенностями электронного строения полупроводникового материала и зависит от способа его получения. Одним из способов получения оксидных пленок с контролируемыми свойствами является анод-

ное окисление металлов и сплавов. В последнем случае появляется возможность синтезировать оксидные структуры сложного химического состава [2, 3], что может привести к повышению их фотоэлектрохимической активности [10].

В данной работе в качестве модельной системы рассматриваются сплавы на основе серебра, при анодном окислении которых преимущественно формируются оксиды серебра. Оксид Ag(I) как достаточно узкозонный полупроводник используется в технологиях электронной промышленности при получении электрических, оптических и магнитооптических накопителей данных [11–13], для изготовления солнечных элементов и фотовольтаических устройств [14]. Кроме того, наночастицы оксида серебра Ag_2O применяются в качестве катализаторов [15], а в [16] обнаружена высокая фотокаталитическая активность редокспары $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$ в отношении реакции выделения кислорода. Считается [17, 18], что катализаторы на основе серебра и его оксидов являются перспективными материалами для фотокаталитического и фотоэлектрокаталитического разложения воды. Влияние сплавообразования на свойства анодно формирующихся оксидов серебра практически не изучено.

В [19–21] этот вопрос изучается на примере сплавов серебра с золотом в количестве 1, 4 и 15 ат. %. Объекты исследования получены сплавлением. При потенциостатическом анодном окислении в деаэрированном растворе 0.1 М КОН на их поверхности формируется оксид серебра (I), тогда как золото остается термодинамически стабильным. Фотоэлектрохимические свойства сформированного оксида исследованы методом измерения фототока как отклонения тока от темнового значения при импульсном освещении поверхности электрода светодиодом с длиной волны 470 нм и мощностью облучения $3.6 \cdot 10^{15}$ фотон/см²с. Такой метод позволяет характеризовать оксид непосредственно в ходе его формирования. Установлено, что

плотность фототока, а значит, и фотоэлектрохимическая активность в оксидах серебра Ag_2O n-типа, анодно сформированных на сплавах серебра с золотом, резко уменьшается с ростом концентрации золота. Максимальная фотоэлектрохимическая активность регистрируется в оксиде $Ag(I)$, потенциостатически сформированном на серебре. В [22, 23] аналогичными методами исследованы оксиды серебра Ag_2O и AgO , анодно сформированные на сплавах серебра с цинком. Присутствие цинка в сплаве в количестве до 30 ат. % обеспечивает возможность присутствия небольшого количества оксида цинка в оксидной пленке. Однако повышения фототока за счет комбинирования этих оксидов не наблюдается. Напротив, фотоэлектрохимическая активность анодно сформированных оксидных пленок немного снижается с ростом концентрации цинка в сплаве.

В настоящей работе в качестве второго компонента сплавов на основе серебра рассматривается палладий, каталитические и фотокаталитические свойства которого широко известны [24, 25]. В щелочных растворах палладий может окисляться, в результате его поверхность покрывается оксидной пленкой. Оксид палладия PdO – полупроводник p-типа [26] с широким спектром технологических применений, включая изготовление сенсоров [26–28], катализ [29, 30], фотокатализ и фотоэлектролиз [31–33]. Сообщается [29, 33], что легирование оксидом PdO повышает фотоэлектрохимическую активность различных оксидов других металлов. В [34] методом осаждения из паровой фазы синтезированы тонкие пленки (толщиной ~ 70 нм) $Ag_{1-x}Pd_x$ ($0 \leq x \leq 1$). При помощи циклической вольтамперометрии в щелочном растворе показано, что каталитическая активность в отношении реакции выделения кислорода увеличивается до 5 раз по сравнению с чистым палладием. В [35] гомогенные наночастицы сплавов $Ag-Pd$ размером около 5 нм получены методом термолиза прекурсоров. По данным циклической вольтамперометрии и измерений количества удаленного CO показано, что активность сплавов в отношении реакции выделения кислорода выше, чем активность чистых компонентов. Причем, экспериментально измеренная активность оказывается выше, чем рассчитанная в предположении линейной комбинации свойств отдельных компонентов. Активность сплава $AgPd_2$ на 60 % выше, чем чистого палладия, а для сплава Ag_4Pd активность в 3.2 раза выше рассчитанной

по методу линейной комбинации. Аналогичные тенденции наблюдаются и для других сплавов с высоким содержанием серебра: для Ag_9Pd в 2.7 раза, для Ag_2Pd 2.3 раза. Синергетический эффект связывают с особым расположением атомов отдельных компонентов [35] – одиночные атомы палладия, окруженные атомами серебра.

С учетом обнаруженной в литературе высокой каталитической активности сплавов серебра с палладием можно полагать, что и фотоэлектрохимическая активность оксидов, анодно сформированных на таких сплавах, увеличится в сравнении с оксидом $Ag(I)$, сформированным на серебре. Цель работы – выявить роль сплавообразования серебра с палладием в фотоэлектрохимической активности оксидных пленок, анодно сформированных в деаэрированном 0.1 М КОН. В отличие от потенциостатических условий анодного окисления, рассматриваемых в [19–23], в данной работе используется ступенчатый режим поляризации электродов для обнаружения области потенциалов наиболее высоких значений фототока, а значит, и фотоэлектрохимической активности формирующихся анодных пленок.

2. Экспериментальная часть

2.1. Объекты исследований

Объектами исследования в данной работе являются оксидные пленки, формирующиеся при электрохимическом окислении серебра и сплавов серебра с палладием в деаэрированном растворе 0.1 М КОН.

Сплавы получены из серебра и палладия чистотой 99.99 мас. % путем нагревания в течение двух часов в вакуумированных ампулах при температуре выше линии ликвидуса. Медленное охлаждение до комнатной температуры осуществлялось в закрытой печи. Расчетная концентрация палладия в образцах X_{Pd} составляет 5, 10, 15, 20 и 30 ат. %. Именно этими значениями будем оперировать далее по тексту. Элементный состав полученных сплавов определен при помощи энергодисперсионного рентгеновского анализа, проведенного на растровом электронном микроскопе JSM-6380LV JEOL с системой микроанализа INCA 250*. Фазовый состав сплавов исследован на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA*.

* Результаты исследований получены на аппаратуре Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>

Из каждого сплава изготовлен один образец цилиндрической формы. Все образцы снабжены токоподводом и армированы в полимеризованную эпоксидную смолу таким образом, чтобы открытым для доступа раствора осталась торцевая поверхность. Геометрическая площадь поверхности составила в среднем $0.59 \pm 0.02 \text{ см}^2$.

Рабочий раствор 0.1 М КОН приготовлен из реактива квалификации «х. ч.» и бидистиллированной воды, деаэрирован аргоном квалификации «х. ч.».

2.2. Фотоэлектрохимические исследования

Фотоэлектрохимические исследования проводились в ячейке из оргстекла с неразделенными анодным и катодным пространствами. Ячейка защищена от электромагнитных помех металлическим экраном. Дно ячейки снабжено кварцевым окошком для освещения горизонтально ориентированной поверхности рабочего электрода. Вспомогательный электрод – платиновая проволока, электрод сравнения – оксидсеребряный, изготовленный путем электрохимического окисления серебряной пластинки при силе тока 5 мА в течение 20 мин в аэрированном 0.1 М КОН. Потенциал такого электрода составляет 0.428 В относительно стандартного водородного. Далее все потенциалы приведены в шкале стандартного водородного электрода.

Перед каждым измерением поверхность рабочего электрода, изготовленного из серебра или сплава серебра с палладием, подвергали механической шлифовке на абразивной бумаге с последовательно уменьшающейся зернистостью (P800, P1500 и P2500), затем – полировке на замше. Отполированная поверхность обезжиривалась изопропиловым спиртом. После такой подготовки следовала процедура 5-минутной катодной стандартизации поверхности в рабочем растворе при потенциале $E_c = -0.3 \text{ В}$. Это значение потенциала находится ниже равновесных потенциалов образования/восстановления оксидов как серебра (0.41 В), так и палладия (0.07 В). Вместе с тем, оно заметно выше равновесного потенциала водородного электрода в 0.1 М КОН с pH 12.89 (-0.76 В), что исключает возможность внедрения водорода в материал электрода.

Определение области потенциалов формирования оксидных пленок выполнено методом циклической вольтамперометрии. Сканирование потенциала осуществлялось со скоростью 5 мВ/с от значения E_c в анодном направлении до появления максимума тока, предположительно связанного с формированием оксида Ag(I). После этого сканирование осуществлялось с той же скоростью до значения E_c .

Фотоэлектрохимическая активность анодно сформированных оксидов оценивалась по величине фототока, определяемого как разница между током при освещении и током в отсутствии освещения. Освещение осуществлялось в импульсном режиме квазимонохроматическим излучающим светодиодом (табл. 1).

Расчет эффективности преобразования энергии фотона в ток (IPCE) выполнен по уравнению [36]:

$$IPCE (\%) = 100 \% \cdot 1240 \cdot i_{ph} / (\lambda \cdot P),$$

где i_{ph} – плотность фототока (мА/см^2), λ – длина волны (нм), P – мощность освещения (мВт/см^2).

Для определения области потенциалов и уровня фотоэлектрохимической активности оксида серебра осуществлялся ступенчатый режим поляризации электродов (рис. 1). После катодной подготовки поверхности электрода при E_c потенциал переключался на начальное значение $E_1 = 0.48 \text{ В}$. В подготовительных экспериментах установлено, что ниже этого значения фототок

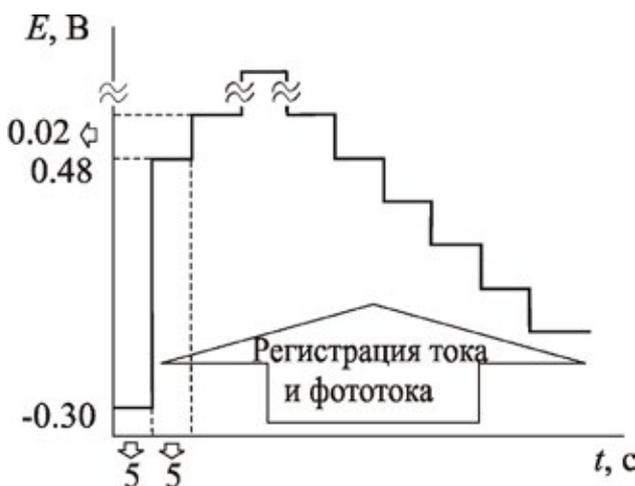


Рис. 1. Схема ступенчатого изменения потенциала в фотоэлектрохимических измерениях

Таблица 1. Режим импульсного освещения оксидных пленок на сплавах Ag–Pd

Длина волны светодиода	Мощность освещения	Плотность потока фотонов	Длительность импульса	Частота импульсов
470 нм	0.1 мВт/см ²	$1.18 \cdot 10^{14}$ фотон/(с·см ²)	1000 мс	5 Гц

не возникает. От значения E_i потенциал повышался каждые 5 минут на 20 мВ с непрерывающейся регистрацией тока поляризации и фототока в режиме импульсного освещения поверхности электрода. После прохождения максимума тока на вольтамперограмме, связанного с образованием оксида серебра, потенциал понижался с тем же шагом до полного исчезновения фототока. Плотность тока поляризации и фототока рассчитана по отношению к геометрической площади поверхности рабочих электродов.

Электрохимические и фотоэлектрохимические исследования проведены при помощи потенциостата Compact-2015 PhotoEdition, изготовленного в лаборатории возобновляемых источников энергии Санкт-Петербургского Национального Исследовательского Академического Университета им. Ж. И. Алферова РАН.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Определение элементного и фазового состава сплавов системы Ag–Pd

Согласно результатам энергодисперсионного рентгеновского анализа, проведенного на полученных сплавах, концентрация палладия согласуется с расчетной, пока она не превышает 20 ат. % (табл. 2). На сплаве с расчетной концентрацией палладия 30 ат. % экспериментально

определены гораздо более низкие значения X_{Pd} . Возможно, столь значительные различия связаны с фазовой неоднородностью данного образца.

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, для сплавов с концентрацией палладия до 20 ат. % включительно характерно присутствие только альфа-фазы твердого раствора Ag(Pd) [37]. Аналогичные результаты получены и в [34, 35]. На сплаве же с расчетной концентрацией палладия 30 ат. % помимо альфа-фазы Ag(Pd) обнаруживается фаза палладия (рис. 2). Можно предположить, что в поверхностной зоне полученных сплавов реализуется скопление фазы палладия. Подобная сегрегация палладия как электроположительного компонента сплава наблюдалась в [38, 39]. Несмотря на отклонение от гомогенности, данный сплав включен в рассмотрение при исследовании фотоэлектрохимической активности анодно формируемых на нем оксидных пленок.

3.2. Циклическая вольтамперометрия сплавов системы Ag–Pd

Вольтамперограммы, полученные в деаэрированном растворе 0.1 М КОН на всех исследуемых сплавах, в целом схожи по форме (рис. 3). На анодной ветви вольтамперограмм ток остается практически нулевым, пока потенциал не

Таблица 2. Расчетные и экспериментально определенные составы, параметры циклической вольтамперометрии сплавов Ag–Pd, токовая эффективность процессов оксидообразования и толщина оксидов

X_{Pd} , ат. % X_{Ag} , ат. % (расчет)	5 95	10 90	15 85	20 80	30 70
X_{Pd} , ат. % X_{Ag} , ат. % (эксперимент)	5.01 ± 0.01 94.99 ± 1.59	9.81 ± 0.03 90.19 ± 1.52	15.67 ± 0.05 84.33 ± 1.23	20.51 ± 0.08 79.50 ± 1.02	23.05 ± 0.71 76.95 ± 2.30
E_{A12} , В	0.60	0.65	0.68	0.72	0.76
q_a , мКл/см ²	59.5	53.2	58.6	77.0	45.8
q_{C1} , мКл/см ²	49.2	34.0	37.4	33.9	14.5
q_{C2} , мКл/см ²	–	–	–	16.4	10.3
q_{C3} , мКл/см ²	8.0	13.4	16.4	23.4	13.1
$\eta(\text{Ag}_2\text{O})$, %	83	64	64	44	32
$\eta(\text{AgO})$, %	–	–	–	21	22
$\eta(\text{PdO})$, %	13	25	28	30	29
$L(\text{Ag}_2\text{O})$, нм	83	57	63	57	24
$L(\text{AgO})$, нм	–	–	–	14	17
$L(\text{PdO})$, нм	6	10	13	18	10

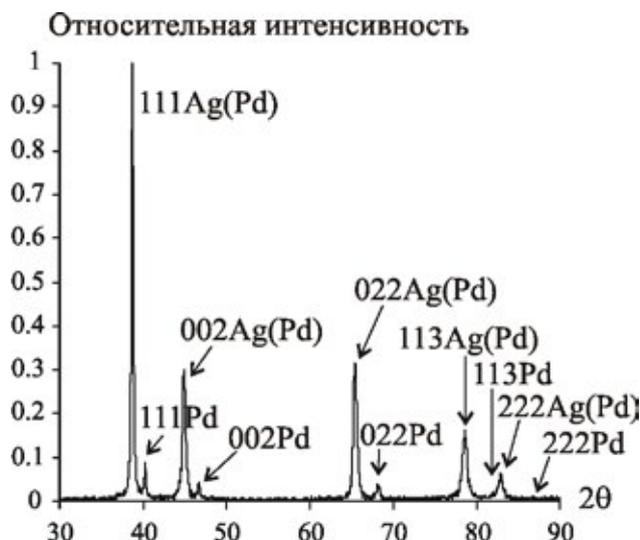


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы сплава с расчетной концентрацией палладия 30 ат. %

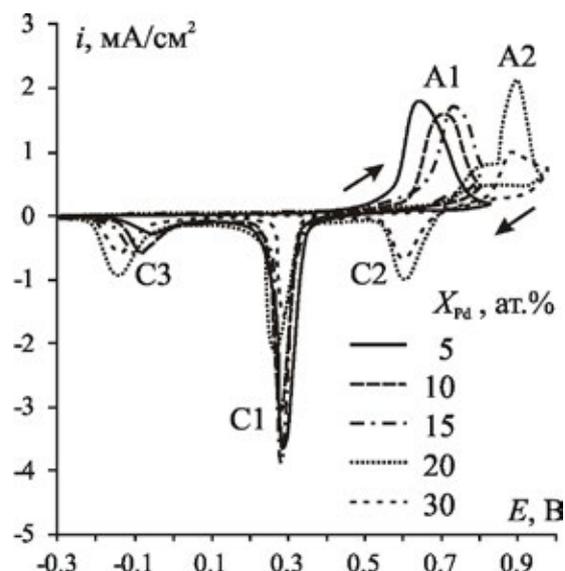


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы сплавов Ag–Pd в 0.1 М КОН при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с

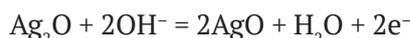
превышает 0.42–0.52 В. Дальнейшее повышение потенциала приводит к росту тока.

На сплавах с концентрацией палладия $X_{Pd} = 5–15$ ат. % регистрируется максимум тока A1, потенциал которого E_{A1} увеличивается с ростом X_{Pd} (табл. 3). На чистом серебре потенциал максимума A1 составляет 0.56 В [21]. На сплавах с $X_{Pd} = 20$ и 30 ат. % четкий максимум A1 не регистрируется, поэтому область потенциалов получения анодной ветви вольтамперограмм расширена. В итоге удастся наблюдать небольшую ступень вместо пика A1, а за ней следует максимум тока A2, потенциал которого составляет 0.9 В и не зависит от концентрации палладия в сплаве. Плотность тока в максимумах A1 и A2 закономерно снижается с ростом концентрации палладия, соответственно, с уменьшением концентрации серебра в сплаве.

На катодной ветви циклической вольтамперограммы регистрируются несколько максимумов в зависимости от концентрации палладия и потенциала изменения направления сканирования. Так, на сплавах с концентрацией палладия от 5 до 15 ат. % регистрируются два, а на сплавах с концентрацией палладия 20 и 30 ат. % – три максимума катодного тока (рис. 3). Потенциалы максимумов C1 и C2 практически не зависят от концентрации палладия в сплаве, а плотности тока в них снижаются с ростом X_{Pd} . Максимум катодного тока C3 регистрируется только на сплавах, тогда как на чистом серебре он отсутствует. Его потенциал снижается примерно от –0.05 до

–0.14 В с ростом X_{Pd} от 5 до 30 ат. %, а амплитуда в целом растет.

Для определения природы пиков можно привлечь термодинамический анализ и данные литературы. Термодинамический анализ показывает, что оба компонента исследуемых сплавов склонны к оксидообразованию в исследуемом диапазоне потенциалов. Для процессов образования оксидов Ag(I) и Ag(II):



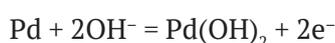
равновесные потенциалы в 0.1 М растворе КОН составляют $E_{Ag_2O/Ag}^{eq} = 0.410$ В и $E_{AgO/Ag_2O}^{eq} = 0.672$ В. Помимо состава раствора, равновесный потенциал зависит от состава электрода, а именно – от активности серебра. Чем меньше серебра в сплаве, тем выше равновесный потенциал образования оксида Ag(I).

Данные литературы [35, 40] и экспериментально наблюдаемое повышение потенциалов пика A1 с ростом концентрации палладия указывает на то, что этот пик отвечает формированию оксида Ag(I). Оксид AgO формируется на подслое из оксида Ag(I), а потому равновесный потенциал его образования не зависит от состава сплава, что и наблюдается экспериментально для пика A2.

Последующее катодное восстановление подтверждает высказанные предположения. Так, если на сплавах с относительно низкой концентрацией

палладия (5–15 ат. %) на анодной ветви наблюдается лишь один максимум А1, то на катодной ветви регистрируется два максимума тока (С1 и С3). Для сплавов с более высокой концентрацией палладия (20 и 30 ат. %) на катодной ветви регистрируются три максимума тока (С1, С2 и С3). Поскольку максимум катодного тока С3 на чистом серебре не регистрируется, то скорее всего, он связан с восстановлением окисленных форм палладия, сформированных в анодном периоде получения вольтамперограмм на сплавах. Аналогичная трактовка этого максимума тока дана в [35].

Для процессов образования оксида или гидроксида Pd(II):



разница между равновесными потенциалами в 0.1 М растворе КОН невелика: $E_{\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{Pd}}^{\text{eq}} = 0.136$ В и $E_{\text{PdO}/\text{Pd}}^{\text{eq}} = 0.089$ В. Таким образом, равновесные потенциалы образования оксида или гидроксида палладия ниже, чем равновесный потенциал образования оксида серебра. Однако максимум тока, связанный с формированием оксида или гидроксида палладия, не фиксируется на вольтамперограммах (рис. 3). Такая ситуация типична для анодного формирования оксида палладия на сплавах с относительно низким его содержанием [41]. Таким образом, по форме анодной вольтамперограммы невозможно установить факт формирования оксида палладия. Вместе с тем, на катодной ветви отчетливо фиксируется максимум тока С3 при более низких потенциалах, чем потенциал максимума тока, характеризующего восстановление оксидов серебра С1 и С2 (рис. 3). Тот факт, что амплитуда пика С3 растет с ростом концентрации палладия, подтверждает его природу, связанную с восстановлением оксида или гидроксида палладия. Для определенности будем считать, что окисленной формой палладия является оксид. Площадь под пиком С1 восстановления оксида серебра (I) оказывается гораздо больше, чем площадь под пиком восстановления оксида палладия (рис. 3). Следовательно, основным продуктом окисления исследуемых сплавов является именно оксид Ag(I).

Плотность катодных зарядов q_{C1} , q_{C2} и q_{C3} рассчитана как площадь под пиками С1, С2 и С3, характеризующими восстановление оксидов Ag₂O, AgO и PdO (рис. 3). Заряд q_{C1} , характеризующий восстановление оксида Ag(I), снижается от 49.2 до 14.5 мКл/см² при повышении X_{Pd} от 5 до 30 ат. % (табл. 2). Заряд q_{C3} , характеризующий

восстановление оксида палладия, увеличивается от 8.0 до 23.4 мКл/см² при повышении X_{Pd} от 5 до 20 ат.%, но вновь снижается при переходе к $X_{\text{Pd}} = 30$ ат. %. На катодной ветви вольтамперограмм сплавов с $X_{\text{Pd}} = 20$ и 30 ат. % появляется еще и максимум С2, отвечающий восстановлению оксида AgO. Расчет площади под этим максимумом приводит к значениям q_{C2} , равным 16.4 и 10.3 мКл/см² для сплавов с концентрацией палладия 20 и 30 ат. % соответственно.

Токовая эффективность $\eta(\text{Ag}_2\text{O})$, $\eta(\text{AgO})$ и $\eta(\text{PdO})$ определена как отношение катодных зарядов q_{C1} , q_{C2} и q_{C3} к суммарному анодному заряду q_a , накопленному в ходе анодного периода вольтамперометрии сплавов. Для каждого из оксидов значения токовой эффективности меньше 100 %. При увеличении концентрации палладия в сплаве от 5 до 30 ат. % для оксида Ag(I) выход по току снижается от 83 до 32 % (табл. 2). Для оксида палладия, напротив, выход по току при этом растет от 13 до 29 %. Для оксида AgO, который формируется на сплавах с концентрацией палладия 20 и 30 ат.%, выход по току составляет 21 и 22 % соответственно. Суммарный выход по току оксидообразования $\eta(\text{Ag}_2\text{O}) + \eta(\text{AgO}) + \eta(\text{PdO})$ также оказывается меньше 100 %, что указывает на возможный вклад процессов анодного формирования растворимых продуктов окисления серебра. Аналогичная ситуация наблюдалась и для чистого серебра [19–21].

По величине катодных зарядов с использованием закона Фарадея рассчитана толщина оксидов, сформированных в ходе анодного периода получения вольтамперограмм. Необходимо заметить, что этот расчет сугубо оценочный. Он проведен в предположении равномерного распределения одного из формирующихся оксидов по площади электрода. Для оксида Ag(I) оценочная толщина $L(\text{Ag}_2\text{O})$ снижается от 83 нм на сплаве с $X_{\text{Pd}} = 5$ ат. % до 24 нм на сплаве с $X_{\text{Pd}} = 30$ ат. %. Оценочная толщина оксида палладия $L(\text{Ag}_2\text{O})$ повышается от 6 нм на сплаве с $X_{\text{Pd}} = 5$ ат. % до 18 нм на сплаве с $X_{\text{Pd}} = 20$ ат. %. На сплаве с $X_{\text{Pd}} = 30$ ат. % происходит снижение толщины, причины которого могут быть связаны с нарушением гомогенности структуры этого сплава. Толщина оксида AgO $L(\text{Ag}_2\text{O})$, формирующегося на сплавах с $X_{\text{Pd}} = 20$ и 30 ат. %, составляет 14 и 17 нм соответственно (табл. 2).

Прямые эксперименты по визуализации структуры оксидной пленки, формирующейся в потенциодинамическом режиме поляризации, достаточно затруднены. Можно предполо-

жить, что по мере повышения потенциала вначале формируется оксид палладия островковой структуры. Дальнейшее повышение потенциала приводит к формированию оксида Ag(I) на участках, свободных от оксида палладия. За счет разрастания и срачивания зародышей слой оксида Ag(I) может закрыть оксид палладия. Не исключено и формирование смешанной оксидной фазы.

3.3. Фотоэлектрохимическая активность оксида серебра

В предварительных экспериментах при ступенчатом повышении потенциала от значения E_c с шагом 20 мВ и продолжительностью каждой ступени по 5 минут обнаружено, что пока потенциал не достигает 0.48 В, фототок на сплавах не регистрируется. Это обозначает, что фоточувствительная оксидная пленка не успевает сформироваться в количестве, достаточном для проявления фотоэлектрохимической активности. По оценочным расчетам с применением полученных значений выхода по току (табл. 2) толщина оксида Ag(I), сформированного на момент достижения потенциала 0.48 В, не превышает 4 нм. Отметим, что равновесные значения формирования оксида палладия при этом уже значительно превышены. Толщину оксида палладия, сформированного к этому моменту, оценить невозможно. Однако, ясно, что даже если он и сформирован в каком-то количестве, то его фотоэлектрохимическая активность пока не проявляется.

При потенциалах 0.48 В и выше на серебре и сплавах начинает регистрироваться анодный фототок (рис. 4), указывающий на n-тип проводимости сформированной оксидной пленки. Чем меньше концентрация серебра в сплаве, тем выше потенциал, при котором начинает генерироваться фототок. С ростом потенциала в анодном направлении до значений, пре-

вышающих потенциал максимума А1, фототок увеличивается, достигая максимальных значений $i_{ph}^{max}(A)$ при потенциалах $E_{ph}^{max}(A)$ (табл. 3). Значения $E_{ph}^{max}(A)$ оказываются выше, чем E_{A1} на вольтамперограммах.

После изменения направления сканирования потенциала на катодное фототок продолжает увеличиваться. Это можно пояснить продолжением процесса формирования и утолщения оксидной пленки, поскольку токи поляризации остаются анодными. Исключение составляет серебро и сплав с атомной долей палладия 5 ат. %, где после изменения направления сканирования потенциала фототок сразу начинает снижаться. На сплавах с более высоким содержанием палладия фототок начинает снижаться при более низких потенциалах.

Фотоэлектрохимическая активность оксида на серебре исчезает при 0.38 В, а на сплавах -

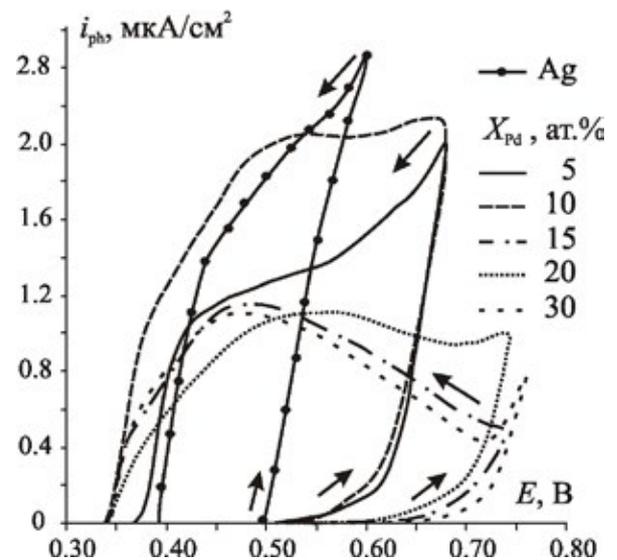


Рис. 4. Фототок при анодном и катодном направлении изменения потенциала серебра и сплавов Ag-Pd в 0.1 М КОН

Таблица 3. Параметры фотоэлектрохимической активности

X_{Pd} , ат.%	0	5	10	15	20	30
Анодное направление изменения потенциала						
$E_{ph}^{max}(A)$, В	0.60	0.68	0.68	0.74	0.74	0.76
$i_{ph}^{max}(A)$, мкА/см ²	2.89	1.99	1.94	0.90	0.47	0.78
IPCE ^{max} (A), %	7.62	5.25	5.12	2.37	1.24	2.06
Катодное направление изменения потенциала						
$E_{ph}^{max}(C)$, В	0.60	0.68	0.66	0.56	0.48	0.46
$i_{ph}^{max}(C)$, мкА/см ²	2.89	1.99	2.12	1.11	1.16	1.10
IPCE ^{max} (C), %	7.62	5.25	5.59	2.93	3.06	2.90

примерно при одинаковых значениях потенциала, около 0.3 В, скорее всего отвечающих полному восстановлению оксида серебра. Действительно, максимум С1, отвечающий восстановлению оксида Ag(I), наблюдается на циклических вольтамперограммах при потенциалах около 0.3 В. Максимум С1 на серебре и сплаве с $X_{Pd} = 5$ ат. % немного выше, чем на остальных сплавах. Поскольку потенциалы восстановления оксида палладия еще не достигнуты, то его существование на поверхности сплавов не исключено. Однако фототок более не генерируется, то есть оксид палладия не является фотоэлектрохимически активным материалам в условиях эксперимента. Тем не менее, определенный вклад в фотоэлектрохимическую активность анодно сформированных оксидных пленок присутствие палладия в сплаве вносит.

Так, с ростом концентрации палладия потенциал $E_{ph}^{max}(A)$, при котором в анодном направлении регистрируется максимальный фототок, увеличивается, а плотность максимального фототока $i_{ph}^{max}(A)$ снижается (табл. 3). После смены направления сканирования потенциала с анодного на катодное потенциал $E_{ph}^{max}(C)$, при котором регистрируется максимальный фототок $i_{ph}^{max}(C)$, снижается с ростом концентрации палладия. Наиболее высокой фотоэлектрохимической активностью характеризуется сплав с атомной долей палладия 10 ат. %. На этом сплаве в катодном направлении изменения потенциала зарегистрировано самое большое значение плотности фототока $i_{ph}^{max}(C)$ при $E_{ph}^{max}(C) = 0.66$ В. Это значение близко к потенциалу анодного пика E_{Al} на вольтамперограмме (см. табл. 2). В оксидной пленке на серебре удается зарегистрировать более высокие значения фототока - 2.89 мкА/см², с эффективностью преобразования энергии фотона в ток 7.62 %.

Максимальная эффективность преобразования энергии фотона в ток, рассчитанная по максимальным значениям плотности фототока, не превышает 6% на всех сплавах. Изменения $IPSE^{max}$ в зависимости от концентрации палладия в сплаве коррелируют с изменениями максимального фототока. При анодном направлении изменения потенциала фотоэлектрокаталитическая активность снижается с ростом концентрации палладия в сплаве. При катодном направлении изменения потенциала максимальная фотоэлектрокаталитическая активность регистрируется в оксидной пленке, анодно сформированной на сплаве с атомной долей палладия 10 ат. %.

4. Заключение

При анодном окислении серебра и сплавов системы Ag-Pd в щелочном деаэрированном растворе 0.1 М КОН в области потенциалов до 0.76 В (ст. в. э.) преимущественно формируется оксид серебра (I). Токовая эффективность его образования снижается от 83 до 32 % с ростом расчетной концентрацией палладия от 5 до 30 ат. %. Не исключено и образование оксида палладия с токовой эффективностью 6–18 % в зависимости от состава сплава. Область потенциалов фотоэлектрохимической активности анодно сформированных оксидных пленок составляет в среднем от 0.35 до 0.76 В (ст.в.э.). В указанной области потенциалов на серебре и всех сплавах при импульсном освещении генерируется положительный фототок, который указывает на преобладание донорных дефектов структуры в формирующейся оксидной пленке. Рост концентрации палладия приводит к расширению области потенциалов фотоэлектрохимической активности оксидных пленок, анодно сформированных на сплавах системы Ag-Pd. При анодном потенциодинамическом формировании оксидной пленки на сплавах потенциал, при котором регистрируется максимальный фототок, увеличивается с ростом концентрации палладия, тогда как значения максимального фототока и эффективности преобразования энергии фотона в ток в целом снижаются. В ходе катодного потенциодинамического восстановления сформированных оксидных пленок удается зарегистрировать еще более высокие значения фототоков, чем при их анодном формировании. Наибольшая фотоэлектрохимическая активность, характеризуемая плотностью фототока 2.89 мкА/см² и эффективностью преобразования энергии фотона в ток 7.62 %, наблюдается в оксидной пленке, анодно сформированной на серебре. Сопоставимые значения (2.12 мкА/см² и 5.59%) зарегистрированы в оксидной пленке сплаве с атомной долей палладия 10 ат. %, в ходе ее потенциодинамического восстановления.

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. Septina W., Ikeda Sh., Khan M. A., ... Peter L. M. Potentiostatic electrodeposition of cuprous oxide thin films for photovoltaic applications. *Electrochimica Acta*. 2011;56(13): 4882–4888. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.075>
2. Milosev I., Strehblow H. H. Electrochemical behavior of Cu-xZn alloys in borate buffer solution at pH 9.2. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003;150(11): B517–B524. <https://doi.org/10.1149/1.1615997>
3. Singh N., Choudhary S., Upadhyay S., Satsangi V. R., Dass S., Shrivastav R. Nanocrystalline Zn_{1-x}Ag_xO thin films evolved through electrodeposition for photoelectrochemical splitting of water. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2014;18(2): 523–533. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2285-y>
4. Zhu S., Wang D. Photocatalysis: basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities. *Advanced Energy Materials*. 2017;7(23): 1700841. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>
5. Navarro R. M., Álvarez Galván M. C., del Valle F., Villoria de la Mano J. A., Fierro J. L. G. Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation. *ChemSusChem*. 2009;2(6): 471–485. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900018>
6. Козлова Е. А., Пармон В. Н. Гетерогенные полупроводниковые фотокатализаторы процессов получения водорода из водных растворов доноров электронов. *Успехи химии*. 2017;86(9): 870–906. <https://doi.org/10.1070/rcr4739>
7. Ge J., Zhang Y., Heo Y.-J., Park S.-J. Advanced design and synthesis of composite photocatalysts for the remediation of wastewater: A review. *Catalysts*. 2019;9(2): 122. <https://doi.org/10.3390/catal9020122>
8. Sadovnikov S. I., Kozlova E. A., Gerasimov E. Yu., Rempel A. A., Gusev A. I. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions on Ag₂S/Ag heteronanostructure. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(40): 25258–25266. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.145>
9. Markovskaya D. V., Gribov E. N., Kozlova E. A., Kozlov D. V., Parmon V. N. Modification of sulfide-based photocatalyst with zinc- and nickel-containing compounds: Correlation between photocatalytic activity and photoelectrochemical parameters. *Renewable Energy*. 2020;151: 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.030>
10. He H., Liao A., Guo W., Luo W., Zhou Y., Zou Z. State-of-the-art progress in the use of ternary metal oxides as photoelectrode materials for water splitting and organic synthesis. *Nano Today*. 2019;28: 100763. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2019.100763>
11. Mehdi H. E., Hantehzadeh M. R., Valedbagi Sh. Physical properties of silver oxide thin film prepared by DC magnetron sputtering: effect of oxygen partial pressure during growth. *Journal of Fusion Energy*. 2013;32(1): 28–33. <https://doi.org/10.1007/s10894-012-9509-5>
12. Gao X.-Y., Wang S.-Y., Li J., ... Chen L.-Y. Study of structure and optical properties of silver oxide films by ellipsometry, XRD and XPS methods. *Thin Solid Films*. 2004;455–456: 438–442. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.242>
13. Barik U. K., Srinivasan S., Nagendra C. L., Subrahmanyam A. Electrical and optical properties of reactive DC magnetron sputtered silver oxide thin films: role of oxygen. *Thin Solid Films*. 2003;429(1–2): 129–134. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00064-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00064-6)
14. Ida Y., Watase S., Shinagawa T., ... Izaki M. Direct electrodeposition of 1.46 eV band gap silver (I) oxide semiconductor films by electrogenerated acid. *Chemistry of Materials*. 2008;20(4): 1254–1256. <https://doi.org/10.1021/cm702865r>
15. Ferretti A. M., Ponti A., Molteni G. Silver(I) oxide nanoparticles as a catalyst in the azide-alkyne cycloaddition. *Tetrahedron Letters*. 2015;56(42): 5727–5730. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.08.083>
16. Wei J., Lei Y., Jia H., Cheng J., Hou H., Zheng Z. Controlled in situ fabrication of Ag₂O/AgO thin films by a dry chemical route at room temperature for hybrid solar cells. *Dalton Transactions*. 2014;43(29): 11333–11338. <https://doi.org/10.1039/c4dt00827h>
17. Wang W., Zhao Q., Dong J., Li J. A novel silver oxides oxygen evolving catalyst for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36(13): 7374–7380. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.096>
18. Yin Z., Liangxu X., Cao S., Xiao Y. Ag/Ag₂O confined visible-light driven catalyst for highly efficient selective hydrogenation of nitroarenes in pure water medium at room temperature. *Chemical Engineering Journal*. 2020;394: 125036. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125036>
19. Введенский А. В., Грушевская С. Н., Кудряшов Д. А., Ганжа С. В. *Тонкие оксидные пленки на металлах и сплавах: кинетика анодного формирования и фотозлектрохимические свойства*. Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга»; 2016. 296 с.
20. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., Kuznetsova T. Kinetic peculiarities of anodic dissolution of silver and Ag–Au alloys under the conditions of oxide formation. *Corrosion Science*. 2007;49(12): 4523–4541. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.046>
21. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., Ganzha S. The influence of the conditions of the anodic formation and the thickness of Ag (I) oxide nano-

film on its semiconductor properties. *Journal of Solid State Electrochemical*. 2010;14(8): 1401–1413. <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0952-9>

22. Белянская И. А., Таран А. И., Грушевская С. Н., Введенский А. В. Анодное формирование и характеристики оксидов серебра на сплавах системы Ag–Zn. *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2020;(3): 5–13. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44142060>

23. Bocharnikova M. Yu., Murtazin M. M., Grushevskaya S. N., Kozaderov O. A., Vvedensky A. V. Anodic formation and properties of nanoscale oxide layers on silver–zinc alloys with different concentrations of non-equilibrium vacancies. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2022;26(8): 1637–1644. <https://doi.org/10.1007/s10008-022-05204-z>

24. McCarthy S., Braddock D. C., Wilton-Ely J. D. E. T. Strategies for sustainable palladium catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021;442: 213925. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213925>

25. Li Z., Meng X. Recent development on palladium enhanced photocatalytic activity: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;830: 154669. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154669>

26. 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>

27. Chiang Y.-J., Pan F.-M. PdO nanoflake thin films for CO gas sensing at low temperatures. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117: 15593–15601. <https://doi.org/10.1021/jp402074w>

28. Arora K., Srivastava S., Solanki P. R., Puri N. K. Electrochemical hydrogen gas sensing employing palladium oxide/reduced graphene oxide (PdO-rGO) nanocomposites. *IEEE Sensors Journal*. 2019;19(18): 8262–8271. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2918360>

29. Wang J., Fan X., Liu B., Li C., Bai J. Eu_xO_y-PdO catalyst concerted efficiently catalyzes Suzuki–Miyaura coupling reaction. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;252: 123227. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123227>

30. Mahara Y., Murata K., Ueda K., Ohya J., Kato K., Satsuma A. Time resolved in situ DXAFS revealing highly active species of PdO nanoparticle catalyst for CH₄ oxidation. *ChemCatChem*. 2018;10: 3384–3387. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800573>

31. Rao F., Zhu G., Wang M., ... Hojamberdiev M. Constructing the Pd/PdO/β-Bi₂O₃ microspheres with enhanced photocatalytic activity for Bisphenol A degradation and NO removal. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2020;95(3): 862–874. <https://doi.org/10.1002/jctb.6276>

32. Nguyen T. D., Cao V. D., Nong L. X., ... Vo D.-V. N. High photocatalytic performance of Pd/PdO-supported BiVO₄ nanoparticles for Rhodamine B degradation under visible LED light irradiation. *ChemistrySelect*. 2019;4(20): 6048–6054. <https://doi.org/10.1002/slct.201901295>

33. Zahra T., Ahmad K. S., Thomas A. G., ... So-hail M. Phyto-inspired and scalable approach for the synthesis of PdO–2Mn₂O₃: A nano-material for application in water splitting electro-catalysis. *RSC Advances*. 2020;10(50): 29961–29974. <https://doi.org/10.1039/D0RA04571C>

34. Zeledón Z. J. A., Stevens M. B., Gunasooriya G. T. K. K., ... Jaramillo T. F. Tuning the electronic structure of Ag–Pd alloys to enhance performance for alkaline oxygen reduction. *Nat Commun*. 2021;12: 620. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-20923-z>

35. Slanac D. A., Hardin W. G., Johnston K. P., Stevenson K. J. Atomic ensemble and electronic effects in Ag–Rich AgPd nanoalloy catalysts for oxygen reduction in alkaline media. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134(23): 9812–9819. <https://doi.org/10.1021/ja303580b>

36. Гринберг В. А., Емец В. В., Майорова Н. А., ... Цодиков М. В. Фотоэлектрохимическая активность в видимой области спектра наноразмерных пленок диоксида титана, легированного висмутом и свинцом. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019;55(1): 48–58. <https://doi.org/10.1134/S0044185619010121>

37. Белянская И. А., Бочарникова М. Ю., Грушевская С. Н., Козадеров О. А., Введенский А. В., Канныкин С. В. Анодное формирование и фотоэлектрохимические характеристики оксида Ag(I) на сплавах системы Ag–Pd. *Электрохимия*. 2024;60(6): в печати.

38. Wouda P. T., Schmid M., Nieuwenhuys B. E., Varga P. STM study of the (111) and (100) surfaces of PdAg. *Surface Science*. 1998;417(2-3): 292–300. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00673-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00673-6)

39. Zhao M., Brouwer J. C., Sloof W. G., Bottger A. J. Surface segregation of Pd–Cu alloy in various gas atmospheres. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45: 21567e21572. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.268>

40. Hecht D., Borthen P., Strehblow H.-H. In situ examination of anodic silver oxide films by EXAFS in the reflection mode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995;381: 113–121. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03611-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03611-6)

41. Bolzan A. E. Phenomenological aspects related to the electrochemical behaviour of smooth palladium electrodes in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995;380: 127–138. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03627-F](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03627-F)

Информация об авторах

Белянская Ирина Андреевна, аспирант, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

belyanskaya_98@mail.ru

Бочарникова Мария Юрьевна, инженер кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0003-5420-6848>

nesterovamarija18@gmail.com

Муртазин Максим Мансурович, к. х. н., м. н. с. ООО «НПО «Мембраны» (Воронеж, Российская Федерация).

murtazin@chem.vsu.ru

Грушевская Светлана Николаевна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7083-1438>

sg@chem.vsu.ru

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., с. 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/0000-0002-0249-9517>

ok@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>

alvved@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 11.09.2023; одобрена после рецензирования 02.10.2023; принята к публикации 15.11.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.681:546.221:536.422/542.655:54.057

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11936>**Высокотемпературные сесквисульфиды галлия и фрагмент T - x -диаграммы системы Ga–S с участием этих фаз****Н. Ю. Брежнев¹, М. В. Дорохин², А. Ю. Завражнов^{1✉}, Н. А. Колышкин³, И. Н. Некрылов¹, В. Н. Трушин²**¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация²Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского (НИФТИ ННГУ),
просп. Гагарина, 23, корп. 3, Нижний Новгород 603950, Российская Федерация³Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт»,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва 123098, Российская Федерация**Аннотация**

Известно, что фазы с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями являются перспективными кандидатами в новые материалы с выдающимися термоэлектрическими, радиационно-стойкими, каталитическими и другими свойствами, которые обусловлены большой концентрацией т. н. стехиометрических вакансий, возникающих за счет несоответствия стехиометрии структурному типу. Наиболее интересным представляется поиск таких веществ в полупроводниковых системах $A^{III} - B^{VI}$, для которых известны сесквихалькогениды (Me_2Ch_3 , $Me = Ga, In$; $Ch = S, Se, Te$) со структурами как сфалерита, так и вюрцита, и в которых доля стехиометрических вакансий в катионной подрешетке достигает почти $1/3$. Цель работы состояла в определении или подтверждении высокотемпературных структур сесквисульфидов галлия и в установлении областей стабильности, отвечающих фазам с этими структурами на уточняемых T - x -диаграммах в области высоких температур.

В результате применения комплекса структурных и термических методов исследования доказано, что для сесквисульфида галлия при температурах свыше 878 °C вблизи стехиометрии Ga_2S_3 существуют 4 родственные в структурном отношении модификации, которые связаны друг с другом и другими фазами системы Ga – S энантиотропными переходами. Подтверждены недавние результаты, согласно которым фаза γ - $Ga_{2+8}S_3$ с кубической сфалеритоподобной структурой реализуется в узком температурном интервале 878–922 °C и уточнен ее состав (59.3 мол. % S). Установлено, что при температурах свыше 912 °C при небольшом избытке галлия (до ~1.0 мол. %) относительно стехиометрии Ga_2S_3 , реализуются еще две модификации: одна со структурой типа вюрцита (β - Ga_2S_3 , $P6_3mc$), другая – дочерняя фаза со структурой более низкой симметрии (α - Ga_2S_3 , $P6_1$), достигающая конгруэнтного плавления (1109 ± 2 °C). Обосновывается существование дистектоидного превращения α - $Ga_2S_3 \leftrightarrow \beta$ - Ga_2S_3 (~1040 °C). Четвертая модификация с моноклинной структурой (α' - Ga_2S_3 , Cc) стабильна от комнатной температуры до ~1006 °C, а по составу практически строго соответствует формуле Ga_2S_3 . Представлена соответствующая T - x -диаграмма системы Ga – S, в которой определены области существования перечисленных выше фаз.

Ключевые слова – система Ga – S, фазовая диаграмма, структура, стехиометрические вакансии, вакансионное упорядочение, синхротронное рентгеновское излучение для структурного анализа

Благодарности: *in situ*-исследования методом порошковой рентгеновской дифракции выполнены на оборудовании Национального исследовательского центра «Курчатовский Институт». Также авторы выражают благодарность доценту кафедры общей и неорганической химии ВГУ Наумову А. В. за ценные обсуждения в ходе подготовки работы.

✉ Завражнов Александр Юрьевич, e-mail: alzavr08@rambler.ru

© Брежнев Н. Ю., Дорохин М. В., Завражнов А. Ю., Колышкин Н. А., Некрылов И. Н., Трушин В. Н., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Брежнев Н. Ю., Дорохин М. В., Завражнов А. Ю., Колышкин Н. А., Некрылов И. Н., Трушин В. Н. Высокотемпературные сесквисульфиды галлия и фрагмент T - x -диаграммы системы Ga – S с участием этих фаз. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 225–237. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11936>

For citation: Brezhnev N. Y., Dorokhin M. V., Zavrazhnov A. Y., Kolyshkin N. A., Nekrylov I. N., Trushyn V. N. High-temperature gallium sesquisulfides and a fragment of the T - x diagram of the Ga – S system with these phases. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 225–237. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11936>

1. Введение

Известно, что при формировании полупроводниковых материалов значительное внимание уделяется регулированию концентрации точечных дефектов, в том числе *вакансий*, с целью управления свойствами материала. Однако среди потенциально перспективных полупроводников существуют такие, структуры которых предполагают разупорядочение в одной или нескольких подрешетках за счет несоответствия стехиометрии структурному типу. В результате такого несоответствия заполнение определенных позиций в одной или нескольких подрешетках оказывается существенно меньшим 100 %. Такие незаполненные позиции, которые называются *стехиометрическими вакансиями*, в ряде соединений могут давать огромные концентрации – до десятков мол. % [1]. Так как стехиометрические вакансии являются неотъемлемыми структурными элементами, их нельзя считать полноценными точечными дефектами. Тем не менее, в литературе используется термин «*дефектные структуры*»; говорят также о структурах дефектного сфалерита (вюрцита, шпинели).

Структуры со стехиометрическими вакансиями приводят к появлению уникальных свойств, которыми не обладают соединения, содержащие классические вакансии*. Такие свойства проявляются в высоких термоэлектрических показателях, огромной радиационной стойкости, способности к очень широкому варьированию параметров решетки в пленках и т. д. [1–6].

В настоящей работе основное внимание сконцентрировано на исследовании представителей таких веществ в системе Ga – S как одной из наименее детализированных среди систем A(III) – B(VI). Известно, что сульфиды галлия со стехиометрией, близкой к Ga_2S_3 , кристаллизуются в сфалерито- и вюрцитоподобных структурах, в которых стехиометрические вакансии присутствуют в катионной подрешетке ($\sim 1/3$ от числа узлов) [7]. При этом описывалось широкое разнообразие фаз, возникающих за счет упорядочен-

ного или неупорядоченного расположения этих вакансий. Однако об условиях направленного получения сесквисульфидов галлия с определенной структурой известно очень мало. В недавних работах [8–10] было показано, что помимо устойчивой в широком температурном интервале фазы α' - Ga_2S_3 (одна из дочерних по отношению к дефектному вюрциту структура с упорядоченными вакансиями), имеется и еще одно соединение – γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$, обладающее сфалеритоподобной кубической структурой с неупорядоченными вакансиями. Эта модификация устойчива относительно других фаз в узком температурном интервале (от 878 до 922 °C) и заметно – свыше 0.5 мол. % – смещена по составу в сторону избытка галлия. Вместе с тем, в [9, 10], а также в более ранних работах [11, 12] сообщалось о наличии на фазовой диаграмме и других сесквисульфидов галлия, областям существования которых соответствуют еще более высокие температуры, чем γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$.

Цель настоящей работы состоит в определении или подтверждении структур сесквисульфидов галлия и в определении областей стабильности, отвечающих фазам с этими структурами на уточняемой T - x -диаграмме в области высоких температур ($T \geq 878$ °C).

2. Эксперимент

Работа состояла из нескольких этапов. На подготовительной стадии получали сплавы сульфидов галлия с различным содержанием компонентов при использовании описанной в [8] методики прямого двухтемпературного синтеза. Для структурных исследований закладываемые составы сплавов (массой 1–2 г) соответствовали концентрационному диапазону 58.0–60.2 мол. % S при шаге изменения содержания серы от образца к образцу 0.1–0.2 мол. %. Ампулы с полученными слитками отжигали в течение суток при различных температурах в интервале от 900 до 1080 °C, после чего закачивали в ледяной воде. Далее образцы извлекали из ампул, растирали в порошок.

На первом этапе работ проводили рентгеновский порошковый анализ полученных сплавов, причем некоторые составы исследовали *in situ*

* Классические вакансии могут быть обусловлены отклонением состава твердой фазы от идеальной стехиометрии, а также разупорядочением структуры кристалла при увеличении температуры.

в высокотемпературных равновесных условиях при использовании синхротронного рентгеновского излучения. Однако большую часть порошковых дифрактограмм получали на закаленных образцах при комнатной температуре.

На втором этапе выполняли дифференциальный термический анализ каждого из полученных образцов, а также сплавов, относящихся к более широкому концентрационному интервалу: от 50.0 до 60.7 мол. % S. Методика соответствующих экспериментов описана в [8, 13]. Наконец, на завершающей стадии сравнивали между собой результаты исследований, полученных разными методами.

Эксперименты с использованием рентгеновского синхротронного излучения проводили в НИЦ «Курчатовский институт» на станции «Структурное материаловедение» Курчатковского источника синхротронного излучения, канал K1.3b. Порошок исследуемого вещества вводили в капилляр из кварцевого стекла диаметром 0.3–0.7 мм и длиной 25–30 мм. Вакуумированный и запаянный капилляр помещали в печь резистивного нагрева, которая имела узкую сквозную щель для прохождения рентгеновского излучения. На расстоянии 1–3 мм от капилляра в печи размещали хромель-алюмелевую термопару. Двумерный детектор *Dectris Pilatus 300K-W* устанавливали на расстоянии около 20 см за образцом (уточнение этого расстояния производили по измерению дифракции на самом исследуемом образце при комнатной температуре). Время выхода печи на высокотемпературный режим (860 °C) составляло ~5 ч. Критерием достаточности времени достижения равновесий служила полная идентичность дифрактограмм, полученных в режимах пошагового увеличения температуры и ее пошагового уменьшения. Время получения каждой дифрактограммы составляло ~ 0.5 ч.

Выбор такого метода исследования связан с тем, что заметное давление химически агрессивных паров (Ga_2S , S_2) над сульфидами галлия исключало использование традиционного оборудования для *HT-XRD* экспериментов. Для синхротронного излучения на энергии 18055 эВ (длина волны 0.6867 Å) стенки капилляра толщиной ~10 мкм практически прозрачны, поглощая не более 2 % интенсивности. Это, вкуче с высокой мощностью синхротронного излучения, позволяет получать дифрактограмму заключенного в капилляре порошка. Верхний температурный предел описываемых исследований состав-

лял 1015 °C и ограничивался лишь особенностями нагревательного элемента печи.

Рентгеновский структурный анализ отожженных и закаленных образцов проводили при комнатной температуре с использованием дифрактометра *Empyrean B.V.* (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, диапазон 2θ от 10° до 95°, шаг 0.02°, время экспозиции в каждой точке – не менее 0,2 с).

Для обработки рентгеновских данных расчетные дифрактограммы порошка были смоделированы на основе литературных структурных данных с использованием программы *PowderCell 2.4* [14]. Экспериментальные дифрактограммы, полученные на Курчатовском источнике синхротронного излучения, интегрировались в программе *Fit2D* [15], с помощью этой же программы производилась калибровка расстояния образец – детектор. Результаты были представлены в пересчете на излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (1.54060 Å). Для уточнения параметров ячеек использовалась программа *Unitcell* [16]. Обнаруженные на дифрактограммах рефлексы идентифицировались при сравнении с литературными данными [10].

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на установке, собранной на основе регуляторов/измерителей температуры ТРМ-101 и измерителей ТРМ-200 с температурными датчиками в виде хромель-алюмелевых и нихросил-нисиловых термопар. Цифровую регистрацию данных вели при ежесекундной передаче на компьютер сигнала, предварительно усредняемого прибором. Для получения количественных данных нами использовались только режимы нагревания со скоростями от 0.9 до 4.0 К/мин. Относительно низкие скорости нагревания были выбраны нами, во-первых, для разделения близких по температурам фазовых превращений и во-вторых, во избежание получения метастабильных состояний. Погрешности в температурах фазовых превращений на горизонталях T - x -диаграммы определяли на основании статистической обработки всех значений температуры, полученной для данной горизонтали для разных составов. Минимально возможной погрешностью считали величину ± 2 °C, которая является стандартной погрешностью хромель-алюмелевых и нихросил-нисиловых термопар. И если при статистической обработке формально получалась меньшая величина, то в этом случае окончательно указывали погрешность ± 2 °C.

Анализ данных ДТА позволил оценить и погрешность в задании составов образцов. Сплавы, различающиеся по составу на 0.1 мол. % де-

монстрировали воспроизводимо различающиеся эффекты. Например, горизонталь при $910\text{ }^\circ\text{C}$ – эвтектическое плавление $\text{GaS} + \gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3 \rightarrow \text{L}$ – фиксировалась на образцах с содержанием серы до 59.2 мол.%, но исчезала для сплава с $x_s = 59.3$ мол.%. С учетом этого, мы полагали, что концентрационная погрешность в образцах близка к значению ± 0.1 мол. %.

Составы фаз, участвующих в неинвариантных равновесиях, уточнялись при сравнении площадей пиков на дифференциальных термограммах. Очевидно, что эти площади пропорциональны мольным теплотам фазовых превращений. Тогда при исследовании диспропорционирования конденсированной фазы Φ_2 на две другие конденсированные фазы (которое происходит, например, при инконгруэнтном плавлении):



или конпропорционирования Φ_1 и Φ_3 в Φ_2 (реакция, обратная (1): например, эвтектическое плавление) поглощение теплоты образцом оказывается максимальным, если валовый состав исследуемого вещества совпадает с составом фазы Φ_2 . Именно такому составу должна отвечать максимальная площадь пика на дифференциальной термограмме*.

Поскольку организация термографических экспериментов с равными количествами веществ чрезвычайно затруднительна, целесообразно анализировать не абсолютные (S), а приведенные площади (S^*), где в формуле (2) n – количество вещества в сосуде Степанова:

$$S^* = \frac{S}{n} \quad (2)$$

Заметим, что построение зависимостей $S^* = f(x_s)$ аналогично построениям Таммана; в результате, эти зависимости выглядят аналогично треугольникам Таммана [17].

3. Полученные результаты

Моноклинная α' - Ga_2S_3 и кубическая сфалеритоподобная $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ модификации. Результаты рентгеновского порошкового анализа сплавов различного состава, отожженных при различных температурах (и закаленных от этих температур), представлены на рис. 1 и рис. 2 и в

* Это справедливо, если сравниваются результаты ДТА, выполняемого с одинаковыми количествами веществ при одинаковых теплопроводностях и теплопотерях. При этом изменение состава количества паровой фазы, равновесной с Φ_1 , Φ_2 и Φ_3 , должно быть пренебрежимо малым.

табл. 1. На рис. 1 показаны типичные дифрактограммы, вид которых меняется в зависимости от температуры отжига и состава. Дифрактограммы, близкие к кривой 1 с очень большим количеством дифракционных максимумов, наблюдались для всех закаленных образцов, относящихся к исследуемой концентрационной области (58.0 – 60.2 мол. % S), если температуры отжига были ниже $870\text{ }^\circ\text{C}$. Точно такие же дифрактограммы наблюдались и для всех сплавов, которые не закаливались, а медленно охлаждались до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Полнопрофильный анализ дифрактограмм показал, что основной фазой в таких образцах является моноклинная модификация α' - Ga_2S_3 . При содержании серы от 59.8 до 60.2 мол. % эта модификация выявлялась как единственная, а при меньшей концентрации халькогена (58.0–59.6 мол.%) также идентифицировалась примесная фаза – моносulfид галлия (гексагональная модификация GaS-2H, P6₃mmc).

При более высокой температуре отжига ($905, 910\text{ }^\circ\text{C}$) для сплавов с избытком галлия относительно стехиометрии Ga_2S_3 (содержание серы от 58.0 до 59.8 мол. %) регистрировались порошковые дифрактограммы с редкими широкими максимумами специфической формы, (кривая 2 рис. 1), которые с учетом данных просвечивающей электронной микроскопии [10], свидетельствовали о появлении кубической сфалеритоподобной структуры $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями. Однако для сплавов с самым высоким содержанием серы – от 59.8 до 60.2 мол. % – такая перестройка не происходила, и моноклинная модификация α' - Ga_2S_3 сохранялась, по крайней мере, до $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты высокотемпературного рентгеновского исследования сплава с содержанием серы 58.0 мол. %, выполненного с использованием синхротронного излучения (кривая 2 рис. 1) и подробно проанализированные в настоящей работе, показывают, что кубическая модификация $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ может существовать как устойчивая относительно других фаз в условиях равновесия (а не получается в результате закаливания при распаде каких-то других структур). Выявлено, что для данного состава при температурах 883, 893 и $903\text{ }^\circ\text{C}$ $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ сосуществует с моносulfидом галлия GaS. При выдерживании образца при температуре $918\text{ }^\circ\text{C}$ дифракционные максимумы GaS исчезают, и на высокотемпературной дифрактограмме вместе с редкими пиками γ -фазы прояв-

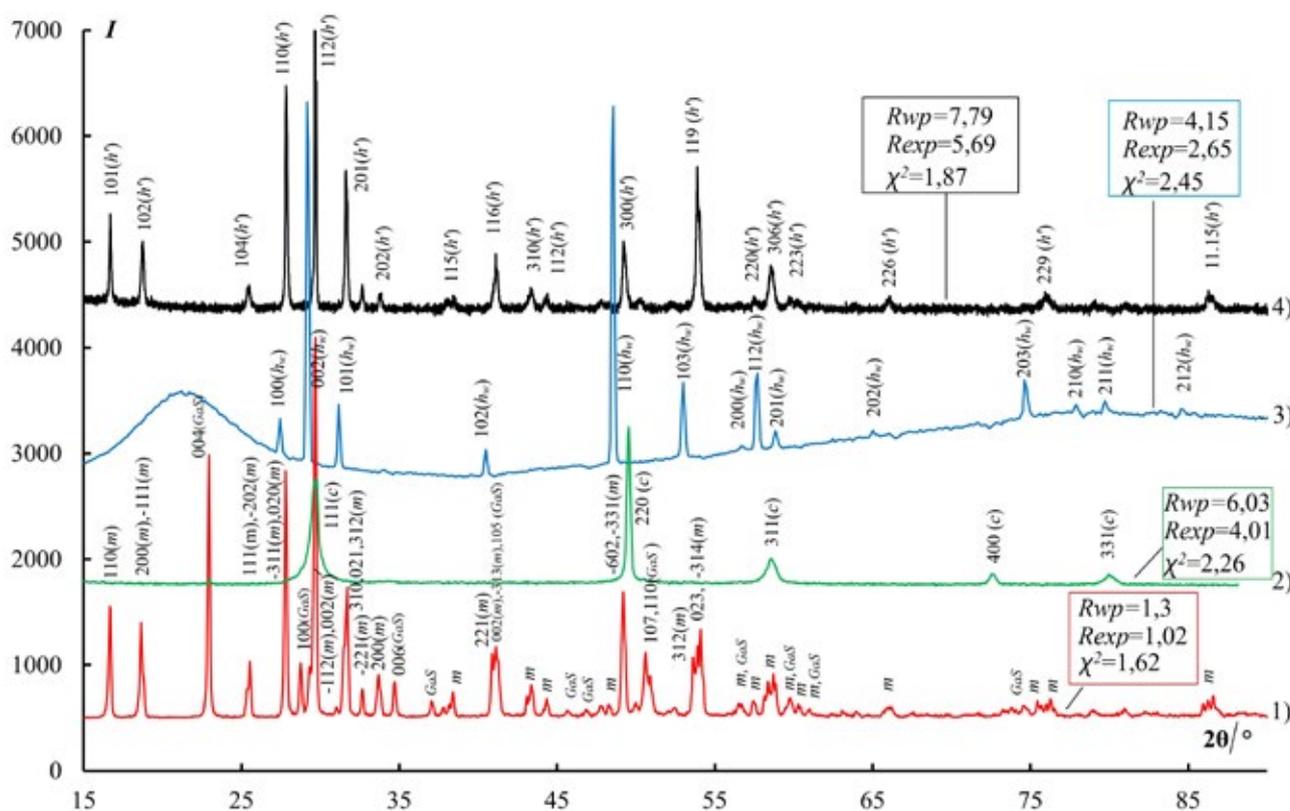


Рис. 1. Дифрактограммы для образцов системы Ga – S различных составов, полученные в разных условиях и идентифицируемые как: 1 – α' -Ga₂S₃ (m) с примесью GaS; 2 – γ -Ga₂₊₈S₃ (c); 3 – β -Ga₂S₃ (h_w); 4 – α -Ga₂S₃ (h'); в скобках указаны обозначения рефлексов для данной фазы. Кривые 1, 2, 4 соответствуют образцам, полученным в ходе отжигово-закалочных экспериментов; кривая 3 соответствует данным *in-situ* исследования с использованием синхротронного рентгеновского излучения с пересчетом результатов на «медное» излучение

ляется широкое гало, что указывает на появление в качестве второй (примесной) фазы сульфидно-расплава. Заметим, что в [10] были описаны результаты аналогичного исследования такого сплава, однако относились они только к равновесию при единственной температуре (918 °C).

Гексагональные высокотемпературные фазы: вюрцитоподобная β -Ga₂S₃ (P6₃mc) и ее дочерняя модификация α -Ga₂S₃ (P6₁). В [10] было доказано, что при температурах свыше 922 °C сфалеритоподобная фаза γ -Ga₂₊₈S₃ испытывает перитектическое разложение на расплав и еще одну высокотемпературную фазу \sim Ga₂S₃. Однако структурный анализ вещества, выделенного при закаливании от $T \geq 945$ °C, всегда показывал смесь нескольких гексагональных фаз (α -Ga₂S₃, β -Ga₂S₃, и – для отдельных образцов – GaS).

В настоящей работе длительное (≥ 72 ч) поддержание постоянных температур отжига (диапазон от 940 до 1080 °C) вакуумированных в кварцевых ампулах измельченных сплавов различных составов вблизи Ga₂S₃ позволил – с помо-

стью последующей закалки – выделить *раздельно* в рентгеновски чистом виде еще две высокотемпературные модификации сесквисульфида галлия (рис. 2). Так, на сплавах с содержанием серы 59.0 и 59.3 мол. %, отожженных при 930 °C и закаленных от этой температуры, выявлялась единственная структура – β -Ga₂S₃ с вюрцитоподобной кристаллической решеткой (P6₃mc), в которой стехиометрические вакансии неупорядочены. Эта же модификация фиксировалась и в *in situ* «синхротронном» эксперименте для образца с $x_s = 59.75$ мол. % при температурах 965, 970, 975 и 1015 °C. Для последней температуры β -Ga₂S₃ реализуется как единственная фаза (кривая 3 рис. 1), а для более низких температур она существовала с третьей высокотемпературной модификацией α -Ga₂S₃ (не путать с моноклинной модификацией α' -Ga₂S₃, которая стабильна, в т. ч., и при комнатной температуре). К сожалению, конструктивные особенности установки не позволили проследить за превращениями этого сплава при температурах свыше 1015 °C.

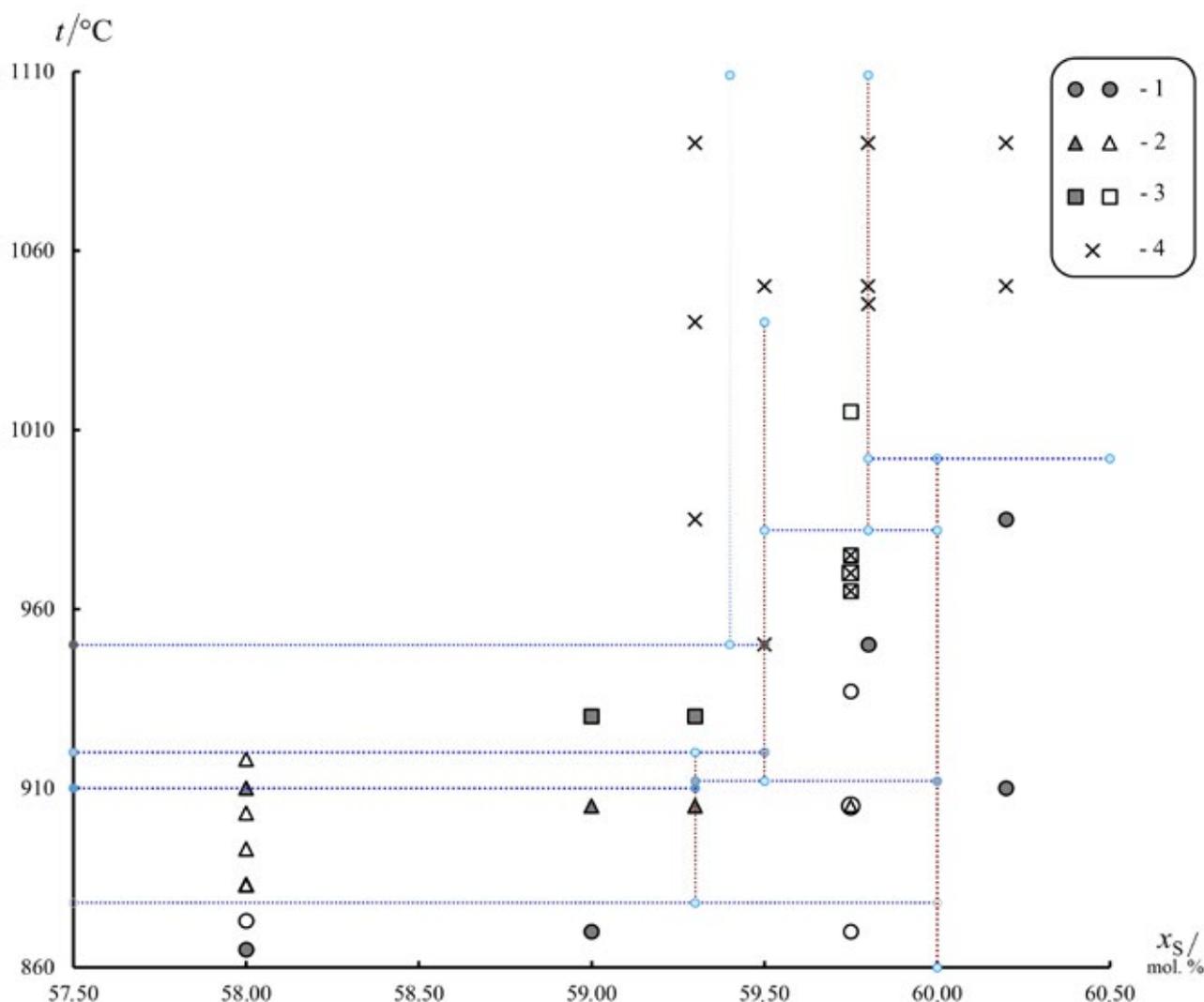


Рис. 2. Выявленные в ходе рентгеновского порошкового анализа составы образцов системы Ga – S, поставленные в соответствие T - x -координатам фазовой диаграммы. **Обозначения.** Отожженные и закаленные сплавы обозначены как темные, с серой заливкой фигурки – кружочки, треугольники, квадраты, крестики; образцы, исследованные *in situ* при высоких температурах в «синхротронном» эксперименте – светлые фигурки без заливки. Цифровые обозначения: 1 – α' - Ga_2S_3 (+ следы GaS для составов с $x_S < 60.0$ мол. %), 2 – γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ (+ следы GaS для температур меньше 910°C), 3 – β - Ga_2S_3 , 4 – α - Ga_2S_3 . Пунктирными линиями нанесены горизонтали, полученные по результатам ДТА, а также составы вероятных фаз (вертикальные пунктирные линии)

В закалочных экспериментах при температурах отжига, начиная с 950°C удалось выделить в рентгеновски чистом виде и третью высокотемпературную модификацию – α - Ga_2S_3 . Эта фаза имеет гексагональную структуру и является дочерней модификацией от β - Ga_2S_3 . При ее образовании происходит упорядочение стехиометрических вакансий, что приводит к снижению симметрии до ПГ $R\bar{6}_1$. Последнее проявляется на дифрактограмме в виде дополнительных максимумов относительно порошкограммы β - Ga_2S_3 ; ср. кривую 4 с кривой 3 рис. 1. На рис. 2 показана

но, что для наиболее богатых галлием сплавов исследованной области составов, эта третья высокотемпературная фаза – α - Ga_2S_3 – расположена на T - x -диаграмме над β - Ga_2S_3 . В частности, α -модификация выделялась для составов 59.3 и 59.5 мол. % S, начиная с температур отжига 985 и 950°C соответственно. При более высоких температурах отжига – свыше 1050°C – эта модификация обнаруживалась в закаленных образцах уже для всей исследованной концентрационной области – вплоть до состава с содержанием серы 60.2 мол. %. Во всех этих эксперимен-

Таблица 1. Термическая устойчивость конденсированных фаз системы Ga – S и их структуры

Фаза	Нижний температурный предел существования фазы и соответствующее превращение	Верхний температурный предел существования фазы и соответствующее равновесие	Структура и параметры решетки; наличие упорядоченных (+) или неупорядоченных (-) вакансий	Состав твердой фазы, мол. % S
$\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$	$878 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{GaS} + \alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ (I), эвтектоидное	$922 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$, $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3 = \beta\text{-Ga}_2\text{S}_3 + \text{L}$, (II) перитектическое	кубическая сфалеритоподобная, ПГ $F43m$, $a = 5.17 - 5.21 \text{ \AA}$, (-)	59.3
L расплав	$910 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{GaS} + \gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \text{L}$, (III) эвтектическое	–	расплав на основе сульфидов галлия	–
$\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$	$912 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3 + \alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$, (IV) эвтектоидное	$\sim 1040 \text{ }^\circ\text{C}$, $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, (V) дистектоидное	гексагональная вюрцитоподобная, ПГ $P6_3mc$, $a = 3.682$, $b = 6.031 \text{ \AA}$, (-)	59.8
$\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$	$\sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ (со стороны Ga), $\text{L} + \beta\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, (VI) кататектическое $\sim 982 \text{ }^\circ\text{C}$ (со стороны S), $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3 + \alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, (VII) эвтектоидное	$1109 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \text{L}$, (VIII) конгруэнтное плавление	гексагональная, ПГ $P6_3$, $a = 6.3883$, $b = 18.081 \text{ \AA}$, (+)	59.0–60.2
$\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$	стабильна при комнатной температуре	$1002 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3 = \text{L} + \alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, (IX) перитектическое плавление	моноклинная, ПГ Cc , $a = 11.14$, $b = 6.41$, $c = 7.04 \text{ \AA}$, $b = 121.2^\circ$, (+)	60.0
GaS-(2H)	стабильна при комнатной температуре	$967 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ [10], $\text{GaS} = \text{L}$, (XI) конгруэнтное плавление	Гексагональная слоистая ПГ $P6_3mmc$, $a = 3.59$, $b = 15.43 \text{ \AA}$ [10]	50.0

тах фаза $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ определялась как единственная (кривая 4 рис. 1). При этом наиболее устойчивая при комнатной температуре моноклинная модификация $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ не фиксировалась даже как примесь и даже для максимально обогащенных серой образцов (60.2 мол. % S).

Данные дифференциального термического анализа (ДТА) позволили получить примерный вид *T-x* диаграммы системы Ga – S. Однако перед представлением этой диаграммы, отметим следующие особенности, фиксируемые на дифференциальных кривых нагревания для сплавов Ga – S различных составов.

Область 56.0–59.0 мол. % S. Для образцов, соответствующих этой концентрационной области, фиксировались термограммы, в которых, помимо минимума, связанного с прохождением линии ликвидуса, фиксировались глубокие эндоэффекты при температурах 878, 910 и 922 °C (рис. 4а).

Результаты подробного* термографического исследования (ДТА) подтверждают данные струк-

* Изучено 75 образцов, каждый исследован на 3 разных скоростях нагревания: 0.9, 1.9 и 3.8 К/мин.

турных исследований, свидетельствующих о стабильном существовании фазы $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ в узком диапазоне температур и составов. Кроме того, результаты ДТА позволяют уточнить этот диапазон. С учетом результатов структурных исследований первый из эффектов показывает, что температурная область стабильности ограничена снизу эвтектоидным распадом на GaS и моноклинную $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ($878 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; уравнение (I) табл. 1). Последний из обсуждаемых эффектов свидетельствует о верхнем пределе существования γ -фазы и связан с инконгруэнтным плавлением с образованием, помимо расплава, еще одной высокотемпературной модификации Ga_2S_3 ($922 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; уравнение (II) табл. 1). Наконец, промежуточный эффект ($910 \text{ }^\circ\text{C}$) связан с эвтектическим плавлением (уравнение (III) табл. 1).

Анализ зависимостей приведенных площадей эндоэффектов на термограммах позволил уточнить состав фазы $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ в нижней и верхней точках существования этой фазы на *T-x*-диаграмме. Согласно данным рис. 3, этой точке отвечает содержание серы 59.3 ± 0.1 мол. %.

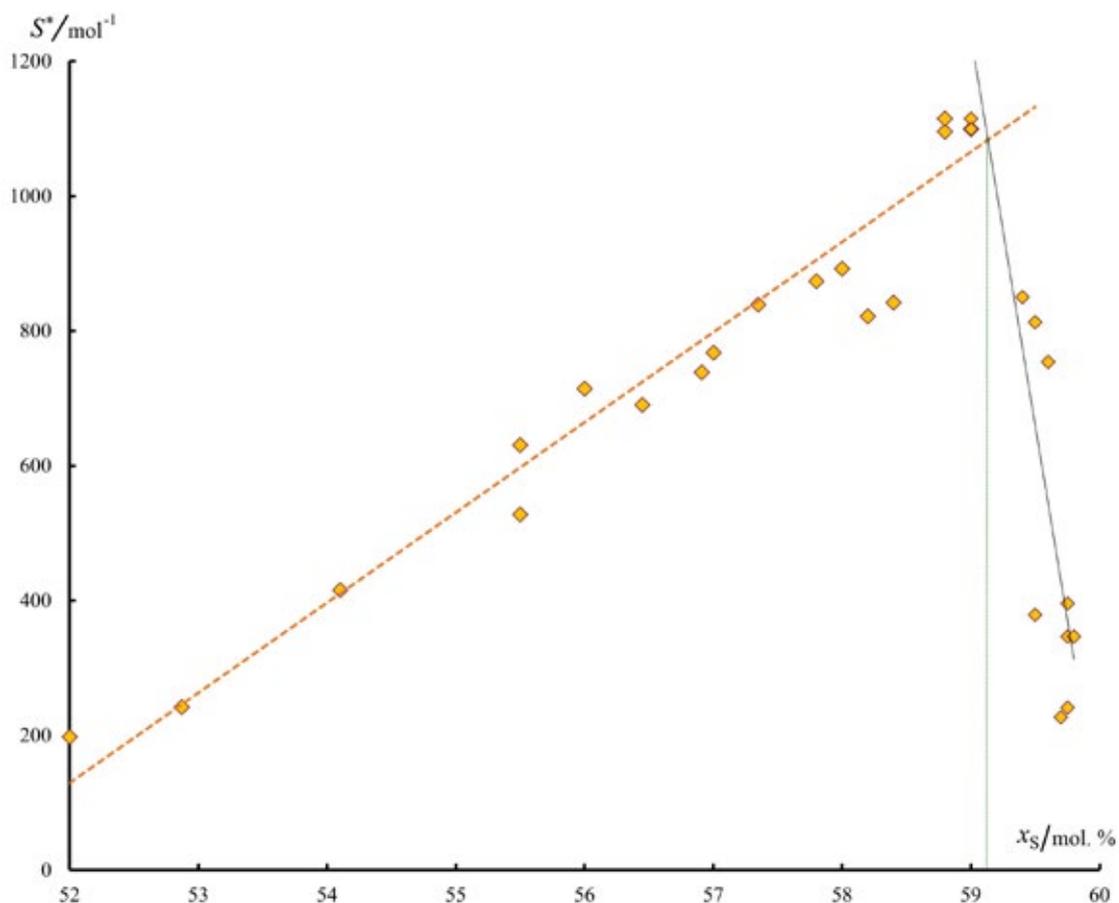


Рис. 3. Зависимость величины приведенной площади пиков на дифференциальных термо-граммах нагревания от составов сплавов для эндоэффекта, наблюдаемого при $T \approx 878$ °C

Аналогичное значение получено нами и для верхней точки существования этой модификации, что на 0.2 % меньше, чем указано в [10].

Диапазон 59.0–59.5 мол. % S. В этой концентрационной области все вышеупомянутые пики, за исключением последнего (910 °C), продолжали фиксироваться вполне отчетливо, что указывало на близость данных составов области, в которой существует γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$.

Область 59.5–59.8 мол. % S. На данном участке отмечалось некоторое снижение температуры эффекта, ранее находившегося на 922 °C до 916–917 °C, что свидетельствовало о смене природы данного эффекта. С учетом рентгеновских данных соответствующее превращение связано с появлением фазы β - Ga_2S_3 из γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ и α' - Ga_2S_3 по реакции, обратной эвтектоидному превращению – см. уравнение (IV) табл. 1.

Для состава 59.8 мол. % появляется небольшой эффект на 1040 °C (рис. 4б), который может свидетельствовать о распаде данной фазы и был отнесен нами к дистектоидному превращению – уравнение (V) табл. 1. Кроме того, при темпе-

ратуре 955–960 °C появлялся дополнительный эндоэффект (рис. 4б), площадь которого возрастала с ростом содержания серы в исследуемых образцах. С учетом данных рентгеновской порошковой дифракции, этот эффект был отнесен нами к образованию фазы α - Ga_2S_3 из расплава и β - Ga_2S_3 по кататектической реакции (см. уравнение (VI) табл. 1).

Состав 59.9 мол. % S. Указанный состав интересен среди остальных тем, что все вышеупомянутые эффекты (878, 917, 950 °C) с термограммы пропадают, но появляется и воспроизводится эффект при температуре ~982 °C. Этот эффект был интерпретирован нами, как отвечающий уравнению (VII) табл. 1.

Область 60.0–60.7 мол. % S. Все термические эксперименты, проведенные в данной области, показывают наличие мощного эффекта на 1002 ± 2 °C, который, вероятнее всего, связан с перитектическим распадом фазы α' - Ga_2S_3 (уравнение (IX) табл. 1).

Для сплава с содержанием серы 60.0 мол. % достигается максимальная температура для лик-

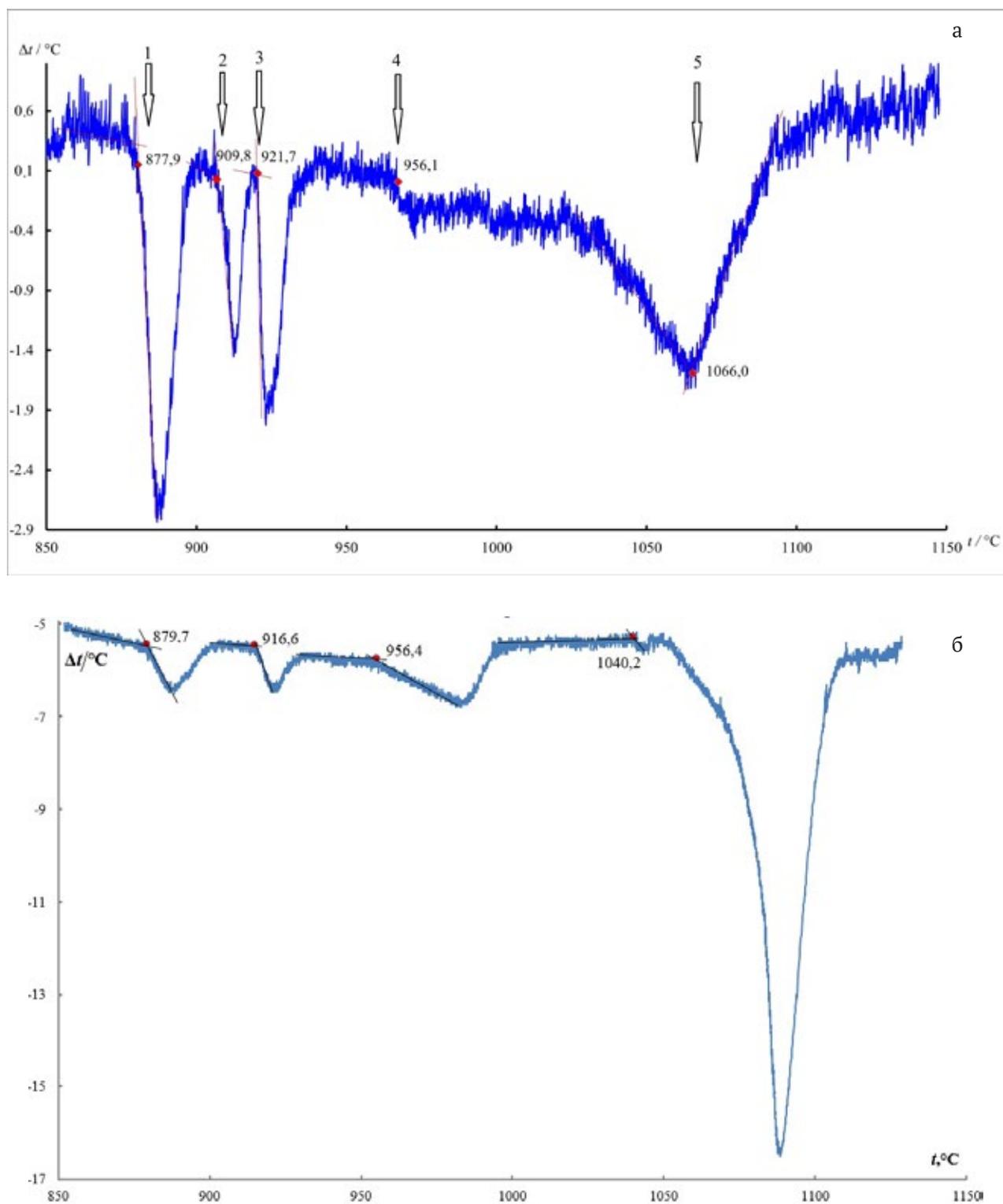


Рис. 4. Дифференциальные термограммы нагрева сплавов Ga – S с содержанием серы 58.8 (а) и 59.8 (б) мол. % S со скоростями 2 и 4 К/мин соответственно

видуса, а форма эффекта становится типичной для фазового превращения I рода. Всё это указывает на конгруэнтное плавление фазы α - Ga_2S_3 (1109 ± 2 °C).

Результаты ДТА (табл. 1) вместе с данными по рентгеновской порошковой дифракции (рис. 2) позволили получить уточненный для концентрационной области от 50.0 до 60.7 мол.% S фрагмент T - x -диаграммы системы Ga – S, который представлен на рис. 5.

Метастабильные состояния в системе Ga – S. Как уже отмечалось, три из четырех фаз семейства Ga_2S_3 (α , β и γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$) являются метастабильными при комнатной температуре и могут быть получены только при закаливании от высокотемпературных условий, в которых они являются устойчивыми относительно других фаз. С целью определения условий, в которых превращение этих фаз в стабильные модификации осуществляется с заметными скоростями, образцы α -, β - и γ -фаз (с содержанием серы 59.8 для первых двух и 59.3 мол. % для последнего образца) исследовались в ДТА-экспериментах в режимах нагревания от комнатной температуры со скоростью ~ 2 К/мин. На термограммах для всех образцов обнаружены заметные экзоэффекты: наиболее склонным к распаду оказался сульфид

β - Ga_2S_3 (460 ± 10 °C); модификации γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ и α - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ также демонстрировали экзоэффекты вблизи 700 и 650 °C соответственно. Продуктом превращения во всех случаях являлась моноклинная модификация α' - Ga_2S_3 (с примесью GaS). С целью определения теплоты фазового превращения



образец β -модификации исследовался с использованием дифференциального сканирующего калориметра *Hitachi DSC 7020* в интервале температур от 25 до 600 °C в атмосфере азота высокой (99.999 %) чистоты. Рассчитанная по площади пика теплота превращения составила 15.9 Дж/г, что соответствует 3.75 кДж/моль при отнесении состава фазы к идеализированной стехиометрии Ga_2S_3 . К сожалению, оценить тепловые эффекты релаксации двух других высокотемпературных фаз в α' -фазу не представилось возможным по причине температурного ограничения (~ 600 °C) при работе с данным прибором.

При термографическом (ДТА) исследовании фазовых превращений, проявляющихся при медленном (2–4 К/мин) охлаждении образцов в условиях, когда значения температуры выхо-

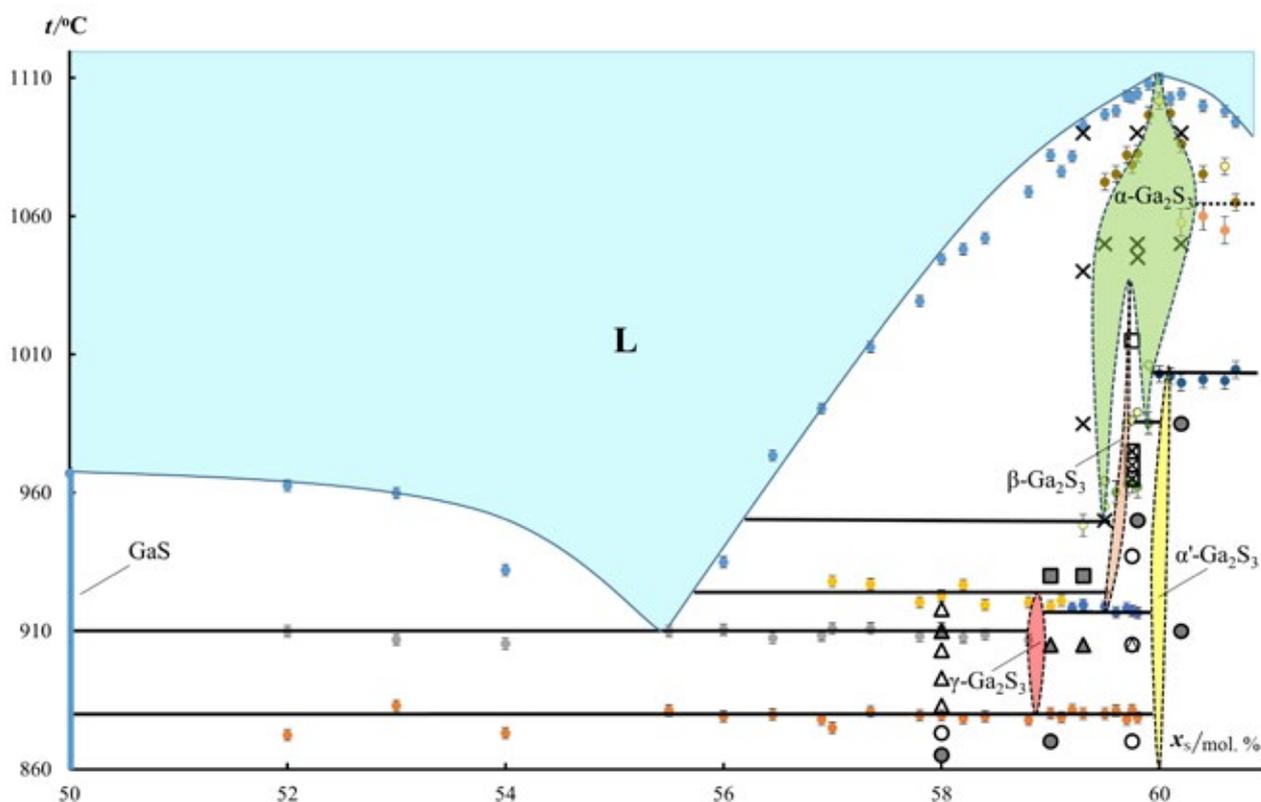


Рис. 5. Фрагмент T - x -диаграммы системы Ga – S по данным настоящей работы

дят за пределы областей стабильности высокотемпературных фаз, на термограммах охлаждения фиксируются те же основные эффекты, что и на кривых нагревания. Однако этим эффектам отвечают заметно меньшие температуры. Так, наиболее высокотемпературная модификация α - Ga_2S_3 , находящаяся в контакте с расплавом L , (составы от 58.0 до 59.5 мол. % S) переохлаждается до температуры ~ 890 °C, ниже которой превращается в γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$. В свою очередь, γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ при медленном охлаждении распадается на GaS и α' - Ga_2S_3 только при 830–840 °C, т. е. выдерживает длительное переохлаждение почти до 50 °C относительно наименьшей температуры своей области стабильности. Значительно смещаются в сторону меньших температур и другие горизонталы. В частности, эвтектическая горизонталь, отвечающая реакции, обратной (III) (табл. 1) смещается на ~ 15 °C относительно своего положения на T - x -диаграмме, а температура перитектической кристаллизации α' - Ga_2S_3 (реакция, обратная (IX) табл. 1) – на ~ 25 °C. Из других особенностей отметим, что в режимах охлаждения a) – не наблюдалось превращений, которые указывали бы на образование фазы β - Ga_2S_3 и б) – конгруэнтная кристаллизация сесквисульфида галлия (α - Ga_2S_3) происходила практически без переохлаждения.

4. Обсуждение результатов

Смещение областей существования «дефектных» фаз в сторону избытка катионообразователя (Ga, In). Рассмотрим тот факт, что области существования всех сесквисульфидов семейства Ga_2S_3 смещены в сторону избытка катионообразователя (Ga). Исключение представляет собой только фаза α' - Ga_2S_3 , состав которой в пределах 0.1 мол. % соответствует идеальной стехиометрии (60.0 мол. % S).

Для этого анализа рассмотрим концепцию концентрации валентных электронов [18, 19], согласно которой структуры со связевыми мотивами, близкими к структуре алмаза, могут реализоваться при концентрации валентных электронов (VEC) от 4.00 до 4.80 (в отдельных случаях – до 4.92). Эта концентрация, VEC , показывает количество задействованных валентных электронов, приходящихся на один атом структуры. Несмотря на формализованный подход, такая концепция оказывается плодотворной при прогнозировании стехиометрии ряда твердофазных соединений. В частности, становится логичным очень заметное смещение состава кубической

γ -фазы $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ в сторону избыточного галлия от «идеальной» стехиометрии Ga_2S_3 . Так, с учетом содержания серы в этой фазе 59.3 мол. %, получаем $d = 0.06$ и величину VEC :

$$VEC = \frac{2.06 \cdot 3 + 3 \cdot 6}{(2.06 + 3)} = 4.77. \quad (5.1)$$

Реальная величина VEC может быть еще меньше (на несколько сотых) рассчитанного значения 4.77, поскольку электроны тех атомов галлия, которые частично заполнили вакансии в катионной подрешетке кубической фазы γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$, возможно, мало участвуют в образовании химической связи. Заметим, что небольшое смещение в сторону галлия состава γ -фазы от «идеального состава» Ga_2S_3 – для которого величина VEC составляла бы практически предельные 4.80 – хорошо согласуется со стремлением этой структуры к уменьшению концентрации валентных электронов. Однако, даже при таком смещении состава, значение $VEC \approx 4.7$ остается близкой к верхнему пределу устойчивости, что делает фазу γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ метастабильной вне узкой области температур и составов.

С учетом близости связевых мотивов вюрцит- и сфалеритоподобных структур также логичным является смещение в сторону галлия областей гомогенности как вюрцитоподобной β - Ga_2S_3 , так и ее дочерней модификации α - Ga_2S_3 , а также стабильность этих фаз лишь в ограниченных температурных областях.

Температурная устойчивость. Способность вюрцитоподобных модификаций существовать при более высоких температурах по сравнению со сфалеритоподобными, что встречается у многих бинарных фаз, например, у ZnS [20]. В этом смысле логичным является тот факт, что области гомогенности фаз на основе «дефектного» вюрцита β - и α - Ga_2S_3 расположены на T - x -диаграмме системы $\text{Ga} - \text{S}$ (в целом) выше области существования сфалеритоподобной модификации γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$.

Особенности, требующие дальнейшего анализа. Неожиданным и требующим дальнейшего изучения стал тот факт, что более разупорядоченная фаза β - Ga_2S_3 оказывается узкогомогенной, а ее дочерняя сверхструктурная модификация α - Ga_2S_3 с упорядоченными вакансиями имеет более широкую область гомогенности и может реализовываться при более высоких температурах, чем β -фаза. Вместе с тем, можно говорить лишь об относительном упорядочении вакансий в фазе α - Ga_2S_3 . В этой структуре появляются

ся кристаллографически разные позиции галлия в катионной подрешетке, что приводит к изменению симметрии и переходу $R\bar{3}mc \rightarrow P6_1$. При этом эти разные катионные позиции в структуре α - Ga_2S_3 заполняются частично, с разной долей заполнения, но остаются разупорядоченными, т. к. частичное заполнение происходит стохастически. В противоположность этому, в другой дочерней модификации от вюрцитоподобной структуры β -фазы – моноклинной α' - Ga_2S_3 – имеется уже практически полное упорядочение стехиометрических вакансий. В результате, эта фаза явно отличается по своей устойчивости от неупорядоченных или частично упорядоченных модификаций: α' - Ga_2S_3 оказывается практически строго стехиометричной и стабильной в очень широкой области температур, начиная от комнатной.

Тем не менее, несмотря на ряд открытых вопросов, можно констатировать, что имеющиеся результаты представляются релевантными, поскольку они получены при использовании комплекса разных методов исследования и являются внутренне согласованными.

5. Выводы

При использовании нескольких независимых методов структурного исследования (обычная порошковая рентгеновская дифракция и высокотемпературная дифракция с использованием синхротронного рентгеновского излучения) подтверждено, что обнаруженная в ходе электронно-дифракционных (ТЕМ, DAED) исследований высокотемпературная фаза, реализующаяся в диапазоне температур 878–922 °С, имеет кубическую сфалеритоподобную структуру $F\bar{4}3m$ с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями. Уточнен состав этой фазы, обозначаемой далее, как γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ ($\delta \approx 0,06$ или $x_s = 59,3$ мол. %). Установлено, что при температурах свыше 912 °С при небольшом избытке галлия (до ~1 мол. %) относительно стехиометрии Ga_2S_3 , реализуются еще две модификации: одна со структурой дефектного вюрцита (β - Ga_2S_3 , $P6_3mc$), другая – производная от нее, дочерняя фаза со структурой более низкой симметрии (α - Ga_2S_3 , $P6_1$). Впервые вюрцитоподобная (β - Ga_2S_3 , $P6_3mc$) и сфалеритоподобная (γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$) дефектные структуры (с неупорядоченными вакансиями) получены в равновесных условиях и исследованы *in situ* при помощи синхротронного рентгеновского излучения.

Впервые получена фазовая диаграмма системы Ga – S, в которой определены области су-

ществования перечисленных выше всех трех высокотемпературных сесквисульфидов галлия, а также еще одной модификации сесквисульфида галлия (α' - Ga_2S_3 , Cc), стабильной при комнатной температуре.

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

- Dingqi T., Haiyun L., Yuan D., Zhengliang D., Jiaolin C. Engineered cation vacancy plane responsible for the reduction in lattice thermal conductivity and improvement in thermoelectric property of Ga_2Te_3 based semiconductors. *RSC Advances*. 2014;4: 34104–34109. <https://doi.org/10.1039/c4ra04463k>
- 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>
- Буданов А. В., Татохин Е. А., Стрыгин В. Д., Руднев Е. В. Высокосимметричные кубические модификации In_2Se_3 и Ga_2Se_3 , полученные при взаимодействии подложек InAs и GaAs с селеном. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2012;14(4): 412–417. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/download/997/1079/>
- Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кузубов С. В., ... Рязанов А. Н. Поверхностная фаза Ga_2Se_3 на GaP (111). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013;15(4): 382–386. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20931229>
- Михайлюк Е. А., Прокопова Т. В., Безрядин Н. Н. Моделирование процессов токопрохождения плёнок $\text{A}^{\text{III}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ в гетероструктурах на основе арсенида индия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015;17(2): 181–191. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23816619>
- Plirdpring T., Kurosaki K., Kosuga A., ... Yamanka S. Effect of the amount of vacancies on the thermoelectric properties of CuGaTe ternary compounds. *Materials Transactions (Special Issue on Thermoelectric Conversion Materials VII)*. 2012;53(7): 1212–1215. <https://doi.org/10.2320/matertrans.e-m2012810>
- Olmstead M. A., Ohuchi F. S. Group III selenides: Controlling dimensionality, structure, and properties through defects and heteroepitaxial growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces,*

and Films. 2021;39(2): 020801. <https://doi.org/10.1116/6.0000598>

8. Zavrazhnov A., Berezin S., Kosykov A., Naumov A., Berezina M., Brezhnev N. The phase diagram of the Ga–S system in the concentration range of 48.0–60.7 mol% S. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;134: 483–492. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7124-z>

9. Волков В. В., Сидей В. И., Наумов А. В., ... Завражнов А. Ю. Высокотемпературная кубическая модификация сульфида галлия ($x_s = 59$ мол. %) и *T*, *x*-диаграмма системы Ga–S. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 37–50. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/715>

10. Volkov V. V., Sidey V. I., Naumov A. V., ... Zavrazhnov A. Yu. Structural identification and stabilization of the new high-temperature phases in A(III) – B(VI) systems (A = Ga, In, B = S, Se). Part 1: High-temperature phases in the Ga – S system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;899: 163264. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163264>

11. Pardo M., Tomas A., Guittard M. Polymorphisme de Ga₂S₃ et diagramme de phase Ga – S. *Materials Research Bulletin*. 1987;22(12): 1677–1684. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(87\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(87)90011-0)

12. Pardo M., Guittard M., Chilouet A., Tomas A. Diagramme de phases gallium-soufre et études structurales des phases solides. *Journal of Solid State Chemistry*. 1993;102: 423–433. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1054>

13. 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>

14. Kraus W., Nolze G. PowderCell 2.0 for Windows. *Powder Diffraction*. 1998;13(4): 256–259. Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/257022604_PowderCell_20_for_Windows

15. Hammersley A. P., Svensson S. O., Hanfland M., Fitch A. N., Hausermann D. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research*. 1996;14(4-6): 235–248. <https://doi.org/10.1080/08957959608201408>

16. Holland T. J. B., Redfern S. A. T. UNITCELL: a nonlinear least-squares program for cell-parameter refinement and implementing regression and deletion diagnostics. *Journal of Applied Crystallography*. 1997;30(1): 84. <https://doi.org/10.1107/s0021889896011673>

17. Федоров П. И., Федоров П. П., Дробот Д. В., Самарцев А. М. *Ошибки при построении диаграмм состояния двойных систем: учебн. пособие*. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова; 2005. 181 с.

18. Parthé E. *Elements of inorganic structural chemistry*. CH-1213: Petit-Lancy, Switzerland; 1996. 230 p.

19. Sangiovanni D. G., Kaufmann K., Vecchio K. Valence electron concentration as key parameter to control the fracture resistance of refractory high-entropy carbides. *Science Advances*. 2023;9(37): 1–11. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adi2960>

20. Gilbert B., Frazer B. H., Zhang H., ... De Stasio G. X-ray absorption spectroscopy of the cubic and hexagonal polytypes of zinc sulfide. *Physical Review B*. 2002;66: 245205. <https://doi.org/10.1103/physrevb.66.245205>

Информация об авторах

Брежнев Николай Юрьевич, м. н. с. кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3287-8614>
brezhnevnick@gmail.com

Дорохин Михаил Владимирович, д. ф.-м. н., доцент, вед. н. с. Научно-исследовательского физико-технического института Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5238-0090>
dorokhin@nifti.unn.ru

Завражнов Александр Юрьевич, д. х. н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0241-834X>
alzavr08@rambler.ru

Колышкин Николай Александрович, инженер-исследователь в Национальном Исследовательском Центре «Курчатовский Институт» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3437-6391>
nickelprog@mail.ru

Некрылов Иван Николаевич, аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4491-4739>
Icq492164858@gmail.com

Трушин Владимир Николаевич, д. ф.-м. н., вед. н. с. Научно-исследовательского физико-технического института Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5104-6592>
trushin@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 08.09.2023; одобрена после рецензирования 02.10.2023; принята к публикации 15.11.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.49:547.496.3:546.817+539.232:546.221.1

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12070>

Осаждение пленок сульфида свинца из водных растворов « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » и их свойства

Е. А. Ганнова, М. В. Гречкина, В. Н. Семенов, А. Н. Лукин, С. А. Ивков, Т. В. Самофалова✉

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Представлены результаты исследования пленок сульфида свинца, полученных методом пиролиза аэрозоля растворов координационных соединений ацетата свинца и тиомочевины при температурах 300 и 400 °С. Определены концентрационные области существования гидроксокомплексов свинца (II). Определены области доминирования комплексов $[\text{Pb}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_4]^{2+}$, являющихся прекурсорами при осаждении пленок сульфида свинца.

Методами рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии изучена кристаллическая структура, фазовый состав и морфология поверхности синтезированных пленок. Установлено, что в данных условиях осаждения кристаллизуются пленки PbS кубической структуры, текстурированные в кристаллографическом направлении (200). При повышении концентрации тиомочевины в исходном растворе происходит увеличение значений средней и среднеквадратичной шероховатости, а также перепада высот рельефа поверхности синтезированных образцов.

Более плотной упаковкой зерен и совершенной микроструктурой поверхности характеризуются пленки PbS, полученные при температуре 400 °С. Методом оптической спектрофотометрии определена ширина запрещенной зоны синтезированного PbS, составляющая 0.41 – 0.45 эВ для прямых разрешенных переходов.

Ключевые слова: пленки PbS, метод пиролиза аэрозолей, атомно-силовая микроскопия, тиомочевинные координационные соединения, рентгенофазовый анализ, спектры пропускания

Благодарности: Исследования кристаллической структуры и морфологии поверхности образцов методами рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии были проведены на оборудовании Центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет». URL: <https://ckp.vsu.ru>

Для цитирования: Ганнова Е. А., Гречкина М. В., Семенов В. Н., Лукин А. Н., Ивков С. А., Самофалова Т. В. Осаждение пленок сульфида свинца из водных растворов « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » и их свойства. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 238–246. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12070>

For citation: Gannova E. A., Grechkina M. V., Semenov V. N., Lukin A. N., Ivkov S. A., Samofalova T. V. Deposition of lead sulfide films from « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » aqueous solutions and their properties. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 238–246. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12070>

✉ Самофалова Татьяна Владимировна, e-mail: TSamofalova@bk.ru

© Ганнова Е. А., Гречкина М. В., Семенов В. Н., Лукин А. Н., Ивков С. А., Самофалова Т. В., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Пленки сульфида свинца, являющегося узкозонным полупроводником, широко применяются в качестве материалов для создания эффективных фотоэлектрических преобразователей, фотоприемников и фоторезисторов, температурно-чувствительных датчиков, ИК-детекторов в инфракрасной области спектра [1–5]. Актуальной задачей является синтез пленок PbS с заданной кристаллической структурой и варьируемыми свойствами. Основными методами получения слоев сульфида свинца являются химические методы синтеза, такие как химическое осаждение и пиролиз аэрозоля из растворов серосодержащих прекурсоров [6–10]. Варьирование кристаллической структуры, оптических и электрофизических свойств сульфидных пленок обеспечивает экономичный и технически доступный метод пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС). Сущность метода состоит в термической деструкции комплексных соединений с образованием твердой фазы сульфида металла [11, 12]. Целью данной работы являлось изучение процесса осаждения тонких пленок сульфида свинца пиролизом аэрозоля водных растворов « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ », а также исследование морфологии поверхности, фазового состава и оптических свойств синтезируемых слоев.

2. Экспериментальная часть

Для получения координационных соединений и осаждения пленок PbS использовали $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ марки «х. ч.» и $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (ТМ) марки «ос. ч.». Концентрация соли металла в распыляемом растворе составляла 0.1 моль/л, а концентрация тиомочевинны варьировалась от 0.4 до 1 моль/л. Пленки PbS получали методом пиролиза аэрозоля водных растворов « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » на нагретой подложке при температурах 300 и 400 °С. В качестве подложек применяли кварцевые пластины, которые предварительно промывали в азотной кислоте и хромовой смеси, затем многократно в дистиллированной воде. Напыление каждого образца проводили в течение 1 мин.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН 4-07 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением при ускоряющем напряжении на рентгеновской трубке 29 кВ и анодном токе 26 мА. Фазовый состав пленок был идентифицирован при сравнении полученных из дифрактограмм экспериментальных значений

межплоскостных расстояний d_{hkl} со справочными данными [13].

Исследование морфологии поверхности образцов проводили на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 по следующим параметрам: среднее арифметическое отклонение профиля поверхности R_a , среднеквадратичная шероховатость R_q , перепад высот рельефа Δ , высота наибольшего количества зерен h . В данном исследовании применялись композитные поликремниевые кантилеверы HA_FM серии Etalon с радиусом закругления 10 нм и золотым отражающим покрытием производства TipsNano.

Спектры пропускания пленок PbS были измерены с помощью Фурье-спектрометра Vertex 70 относительно кварцевой подложки в диапазоне волновых чисел 7000–2500 cm^{-1} . Для определения оптической ширины запрещенной зоны E_g применяли формулу Тауца для прямых разрешенных переходов [14, 15]:

$$(\alpha d)_n = \frac{A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu}, \quad (1)$$

где $h\nu$ – энергия фотона, d – толщина образца, α – коэффициент поглощения. Учитывая неравномерность исследуемых пленок по толщине в пределах анализируемых размеров, спектры пропускания были нормированы [16]:

$$(\alpha d)_n = \frac{(\alpha d)_{hv} - (\alpha d)_{\min}}{(\alpha d)_{\max} - (\alpha d)_{\min}}. \quad (2)$$

Определение ширины запрещенной зоны проводили путем экстраполяции к нулю линейных участков зависимостей $((\alpha d)_n h\nu)^2 = f(h\nu)$. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Origin Pro 8.5.

3. Результаты и обсуждение

При осаждении пленок сульфидов металлов методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений процессы, приводящие к формированию сульфида на нагретой подложке, начинаются уже в исходном растворе с образования ковалентной связи между катионом свинца и атомом серы $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ [10, 17]. Поэтому для выяснения механизма процесса осаждения слоев PbS были рассмотрены ионные равновесия в растворе « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » с учетом констант устойчивости различных комплексных форм и проведено определение оптимальных концентрационных областей существования тиомочевинных комплексов ($C_{\text{ТМ}}$

$= 5 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $C_{\text{Pb}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), являющихся прекурсорами сульфида.

Сравнивая константы устойчивости комплексов свинца (II) в водных растворах [18], можно отметить, что наибольшие значения они имеют для гидросокомплексов. Поэтому, в первую очередь, при анализе раствора «соль свинца – тиомочевина» рассмотрим процесс гидролиза как комплексообразование, при котором ионы гидроксидов являются замещающими лигандами.

Расчет долей гидросокомплексов в системе «соль свинца – тиомочевина» при исходной концентрации $C_{\text{Pb}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (в этом случае осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$ не выпадает) был проведен по формулам, приведенным в работе [11]. Как видно из рассчитанной распределительной диаграммы (рис. 1), значения pH начала образования гидросокомплексов Pb^{2+} составляет 4.5 (доля их в растворе 0.03 %). Концентрация гидросокомплексов резко возрастает с увеличением pH. Подавить процесс гидролиза в растворе в этом случае можно, используя избыток тиомочевины. Таким образом, мы замещаем гидроксогруппы молекулами тиомочевины во внутренней сфере координационного соединения.

Для моделирования исходного раствора с учетом формирования тиомочевинных комплексов были рассчитаны и построены диаграммы в трехмерном пространстве и сечения линий равных долей. Методика их построения приведена в работе [19]. Для расчета использовали экспериментальные константы устойчивости однолигандных комплексов [18], а разнолигандных рассчитывали по формуле [11]

$$\lg K_{ij} = \frac{i \lg K_{im} + j \lg K_{jm}}{i+j} + \lg \frac{m!}{i!j!}.$$

Здесь K_{ij} – константа устойчивости смешанного комплекса $[\text{PbTM}_i(\text{CH}_3\text{COO})_j]$ ($j + i = m$), K_{im} и K_{jm} – константы устойчивости однородных комплексов $[\text{Pb}(\text{TM})_m^{2+}]$ и $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_m^{2-m}]$, соответственно, а $\frac{m!}{i!j!}$ – константы сопропорционирования.

Таким образом, были определены области доминирования тиомочевинных координационных соединений, являющихся прекурсорами при осаждении пленок сульфида свинца. На рис. 2 представлена диаграмма в трехмерном пространстве и линии сечений равных долей для водных растворов « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » для комплекса $[\text{Pb}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_4]^{2+}$.

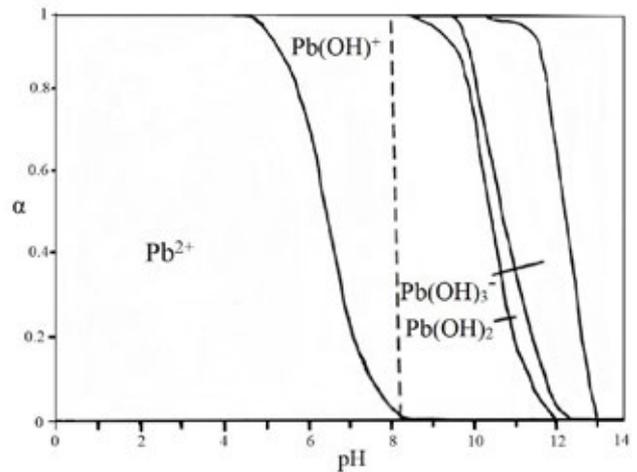


Рис. 1. Распределительная диаграмма гидросокомплексов свинца (II)

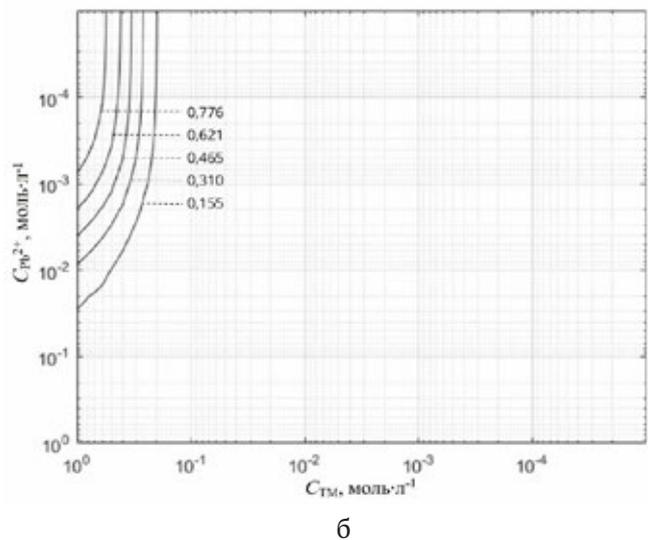
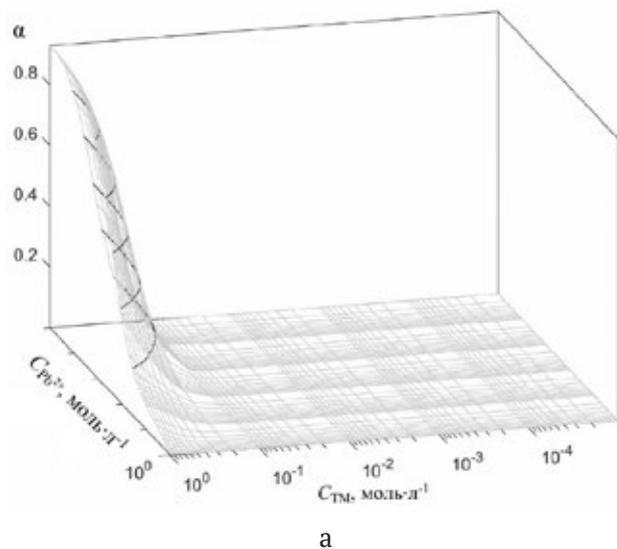


Рис. 2. Трехмерная распределительная диаграмма (а) и линии равных долей (б) для комплексов $[\text{Pb}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_4]^{2+}$ в системе « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ »

В водном растворе « $Pb(CH_3COO)_2 - N_2H_4CS$ » образуется координационное соединение, в котором тиомочевина входит во внутреннюю сферу и связывается с катионом металла донорным атомом серы уже в исходном растворе [9]. Так происходит формирование фрагментов структуры сульфида уже во внутренней сфере координационного соединения, образующегося в распыляемом растворе при взаимодействии соли свинца и N_2H_4CS . При разложении тиомочевинного координационного соединения на нагретой подложке выделяется термически наиболее устойчивый продукт – PbS.

При проведении исследований по определению структуры пленок PbS были получены дифрактограммы в виде зависимости интенсивности дифрагированного излучения от пространственных координат для образцов, синтезированных при различном соотношении концентраций ацетата свинца и тиомочевины. Полученные дифрактограммы представлены на рис. 3. Гало, которое проявляется на дифрактограммах от каждой пленки в диапазоне углов от 15 до 25°, относится к аморфной

структуре кюветы, на которой располагались образцы при съёмке.

Данные рентгенофазового анализа (табл. 1) указывают на то, что осажденные пленки PbS кристаллизуются в кубической структуре типа B1 (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Значения межплоскостных расстояний экспериментально полученных пленок сульфида свинца близки к значениям эталона поликристаллического сульфида свинца, дифрактограмма которого получена на том же дифрактометре при сохранении параметров съемки. В табл. 2 показано, что отклонения значений межплоскостных расстояний эталона и тонких пленок сульфида свинца значительно меньше, чем допустимая паспортная ошибка прибора. Это указывает на высокое качество синтезированных слоев сульфида свинца.

Для всех исследованных пленок PbS межплоскостные расстояния для каждой кристаллографической плоскости hkl практически совпадают между собой, а интенсивности одних и тех же дифракционных максимумов различаются (табл. 1, рис. 3). На всех дифрактограммах наибольшая интенсивность наблюдается для реф-

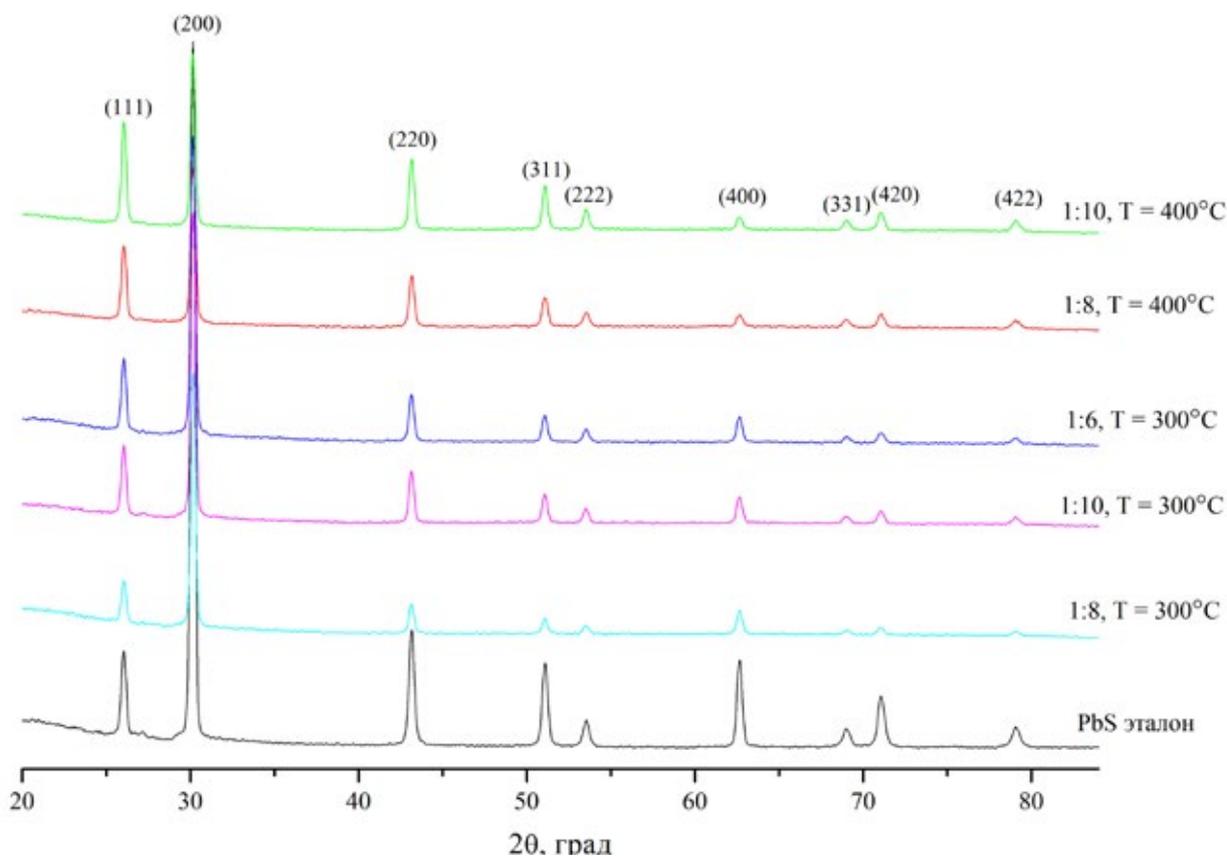


Рис. 3. Дифрактограммы пленок PbS, полученных при разных температурах и соотношениях компонентов $C(Pb(CH_3COO)_2):C(N_2H_4CS)$

Таблица 1. Сравнительная характеристика значений межплоскостных расстояний осажденных пленок PbS с литературными данными

Межплоскостное расстояние d , Å	Температура осаждения и молярные соотношения компонентов в системе « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ »					База данных [13]	
	300 °C			400 °C		d , Å	h k l
	1:6	1:8	1:10	1:8	1:10		
3.4205	3.4205	3.4205	3.4205	3.4205	3.4205	3.4260	1 1 1
2.9640	2.9640	2.9592	2.9592	2.9640	2.9640	2.9670	2 0 0
2.0964	2.0964	2,0964	2.0964	2.0964	2.0964	2.0980	2 2 0
1.7874	1.7874	1.7890	1.7890	1.7874	1.7874	1.7890	3 1 1
1.7112	1.7127	1.7127	1.7127	1.7127	1.7127	1.7130	2 2 2
1.4828	1.4828	1,4828	1.4817	1.4828	1.4828	1.4830	4 0 0
1.3602	1.3610	1.3602	1.3602	1.3602	1.3602	1.3610	3 3 1
1.3259	1.3267	1.3267	1.3259	1.3267	1.3267	1.3270	4 2 0
1.2100	1.2100	1.2119	1.2113	1.2113	1.2113	1.2110	4 2 2

Таблица 2. Сравнение значений межплоскостных расстояний экспериментальных образцов с эталоном сульфида свинца

№ пика	Эталон PbS [13]	Температура осаждения 300 °C						Температура осаждения 400 °C			
		PbS 1:6		PbS 1:8		PbS 1:10		PbS 1:8		PbS 1:10	
		d , Å	d , Å	Δd , Å	d , Å	Δd , Å	d , Å	Δd , Å	d , Å	Δd , Å	d , Å
1	3.4205	3.4205	0	3.4205	0	3.4205	0	3.4205	0	3.4205	0
2	2.9640	2.9640	0	2.9640	0	2.9592	0.0048	2.9640	0	2.9592	0.0048
3	2.0964	2.0964	0	2.0964	0	2.0964	0	2.0964	0	2.0964	0
4	1.7874	1.7874	0	1.7874	0	1.7890	0.0016	1.7874	0	1.7890	0.0016
5	1.7112	1.7112	0	1.7127	0.0015	1.7127	0.0015	1.7127	0.0015	1.7127	0.0015
6	1.4828	1.4828	0	1.4828	0	1.4828	0	1.4828	0	1.4817	0.0011
7	1.3610	1.3602	0.0008	1.3610	0	1.3602	0.0008	1.3602	0.0008	1.3610	0
8	1.3267	1.3259	0.0008	1.3267	0	1.3267	0	1.3267	0	1.3259	0.0008
9	1.2113	1.2100	0.0013	1.2100	0.0013	1.2119	0.0006	1.2113	0	1.2113	0
10	1.1416	1.1421	0.0005	1.1421	0.0005	1.1416	0	1.1421	0.0005	1.1421	0.0005
11	0.9895	0.9892	0.0003	0.9892	0.0003	0.9895	0	0.9902	0.0007	0.9888	0.0007

лекса (200), причем полуширина этого пика сохраняется для всех образцов, что в целом может говорить о преимущественной ориентации кристаллитов в данном направлении. При изменении молярного соотношения компонентов в системе « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » фазовый состав и кристаллическая структура формирующихся пленок сульфида свинца не меняется. При гидрохимическом осаждении также формируются слои PbS с кубической структурой [20–22].

Проведенные ранее исследования [23–25] показали, что пленки PbS могут кристаллизоваться в кубической структуре, приближающейся к типу DO_3 , с частично неупорядоченным (статистическим) распределением атомов серы по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. Посколь-

ку в решетке сульфида свинца преимущественно заняты октаэдрические позиции, отвечающие структурному типу B1, происходит формирование сильно дефектной структуры B1 с высокой концентрацией вакансий серы в регулярных октаэдрических позициях и междуузельных атомов серы в тетраэдрических позициях [23, 24].

При проведении исследований по изучению морфологии поверхности пленок PbS были получены сканы поверхности образцов в полуконтактном режиме регистрации рельефа методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 4 приведены АСМ-изображения микрорельефа поверхности пленок сульфида свинца в пределах сканируемого участка (площадь сканирования $5 \times 5 \text{ мкм}^2$), синтезированных при различных

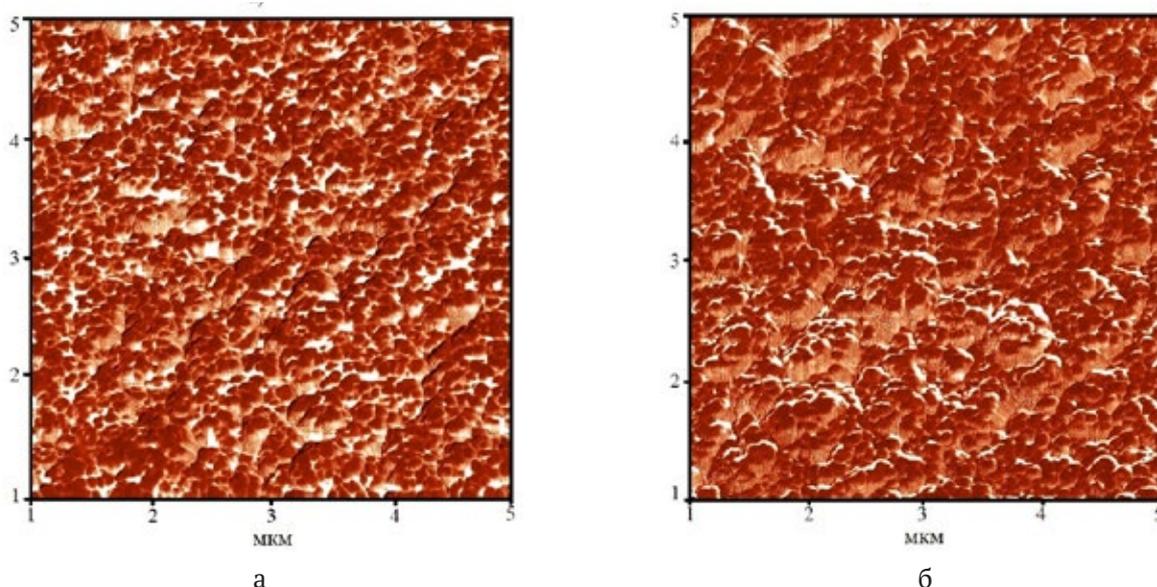


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности пленок PbS, синтезированных при температуре 400 °С и соотношениях компонентов C(PbCH₃(COO)₂):C(N₂H₄CS) 1:8 (а) и 1:10 (б)

молярных соотношениях компонентов в исходном растворе.

По данным АСМ поверхность полученных образцов образована совокупностью зерен округлой формы с ярко выраженными границами, которые объединяются в сложные агрегаты (рис. 4). Средний размер зерен и их агрегатов составляет 205–240 и 330–365 нм соответственно (табл. 3).

При увеличении концентрации тиомочевин в исходном растворе значения средней (R_a) и среднеквадратичной (R_q) шероховатости, а также перепада высот рельефа (Δ) увеличиваются, что говорит о формировании пленок с более развитым рельефом поверхности. Образцы PbS, полученные при одинаковых соотношениях компонентов C(Pb(CH₃COO)₂):C(N₂H₄CS), при темпе-

ратуре 400 °С, характеризуются более гладкой поверхностью по сравнению с пленками, синтезированными при 300 °С. Таким образом, повышение температуры осаждения приводит к формированию пленок PbS с более совершенной структурой и плотной упаковкой зерен. Аналогичные результаты о влиянии температуры на микроструктуру пиролитических пленок сульфида свинца были получены в работе [26].

При изучении оптических свойств пленок PbS из степенных зависимостей коэффициента поглощения от энергии фотона (рис. 5) были определены значения оптической ширины запрещенной зоны (табл. 4). Образцы, полученные при температурах 300–400 °С и варьировании молярных соотношений компонентов, характеризуются шириной запрещенной зоны

Таблица 3. Морфологические параметры пленок PbS

T, °C	C(Pb(CH ₃ COO) ₂):C(N ₂ H ₄ CS)	Δ, нм	R _a , нм	R _q , нм	h, нм	Размер зерен/агрегатов, нм
300	1:6	569	47	62	370	225 / 340
	1:8	669	78	97	375	215 / 330
	1:10	717	87	85	375	240 / 365
400	1:8	623	64	81	380	205 / 330
	1:10	673	70	90	375	215 / 350

Таблица 4. Оптическая ширина запрещенной зоны (эВ) пленок сульфида свинца

Температура синтеза, °С	Соотношение компонентов в системе «Pb(CH ₃ COO) ₂ – N ₂ H ₄ CS»			
	1:4	1:6	1:8	1:10
300	0.43	0.45	0.45	0.45
400	0.43	0.44	0.41	0.42

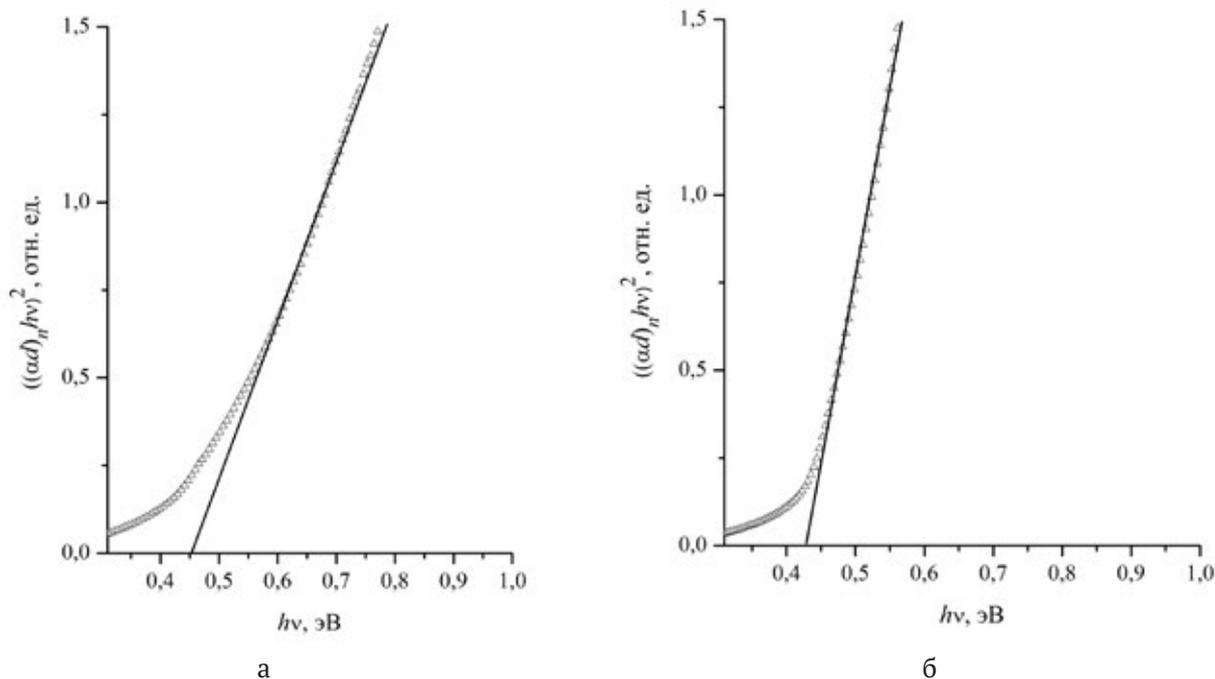


Рис. 5. Степенные зависимости коэффициента поглощения от энергии фотона для пленок PbS, осажденных из растворов «Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS»: *a* – температура 300 °С, соотношение компонентов 1:6; *б* – температура 400 °С, соотношение компонентов 1:10

$E_g = 0.41 - 0.45$ эВ. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [9, 15]. Соотношение компонентов в распыляемом растворе практически не влияет на значение оптической ширины запрещенной зоны.

4. Заключение

Методом пиролиза аэрозоля водных растворов «Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS» при температурах 300 и 400 °С синтезированы пленки сульфида свинца. Было показано, что pH начала образования гидроксокомплексов свинца (II) в растворе равно 4.5 и их доля в растворе составляет 0.03 %. Подавление процесса гидролиза в этом случае возможно при использовании избытка тиомочевины, то есть путем замещения гидроксогруппы молекулами N₂H₄CS. Для моделирования исходного раствора с учетом формирования тиомочевинных комплексов были рассчитаны и построены диаграммы в трехмерном пространстве и сечения линий равных долей для комплекса [Pb(N₂H₄CS)₄]²⁺. Таким образом, были выбраны исходные концентрации компонентов: $C_{TM} = 5 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $C_{Pb^{2+}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Рентгенофазовый анализ показал, что из растворов тиомочевинных комплексов свинца образуется PbS кубической структуры с преи-

мущественной ориентацией (200). Поверхность пленок сульфида свинца образована совокупностью зерен округлой формы со средними размерами 205–240 нм, которые объединяются в сложные агрегаты (330–365 нм). Установлено, что при повышении концентрации тиомочевины в распыляемом растворе происходит формирование слоев сульфида с менее плотной упаковкой зерен и более развитым рельефом поверхности. Пленки PbS, осажденные при температуре 400 °С, характеризуются более гладкой поверхностью.

По данным спектров пропускания были определены значения ширины запрещенной зоны PbS для прямых переходов (0.41–0.45 эВ). Соотношения исходных компонентов в растворе практически не влияют на оптические свойства осажденных слоев.

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. Варлашов И. Б., Митасов П. В., Мирошников И. Н., Мирошников Б. Н., Мохамед Хемдан С. Х. Исследование фоточувствительных структур на основе PbS методом Оже-электронной спектроскопии. *Вестник Московского энергетического института*. 2015;2: 103–107. Режим доступа: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_23378338_69530465.pdf
2. Ахмедов О. Р., Гусейналиев М. Г., Абдуллаев Н. А., Абдуллаев Н. М., Бабаев С. С., Касумов Н. А. Оптические свойства тонких пленок PbS. *Физика и техника полупроводников*. 2016;50(1): 51–54. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25668016>
3. Gite A. B. Synthesis and electrical, optical, electrochemical properties of chemically deposited PbS thin films. *Oriental Journal of Physical Sciences*. 2018;3(1): 10–16. <https://doi.org/10.13005/OJPS03.01.03>
4. Uhuegbu C. C. Growth and characterization of lead sulphide thin film for solar cell fabrication. *Canadian Journal on Scientific and Industrial Research*. 2011;2(6): 230–241. Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/310147417_Growth_and_Characterization_of_Lead_Sulphide_Thin_Film_for_Solar_Cell_Fabrication
5. Kouissa S., Djemel A., Aida M. S., Djouadi M. A. PbS infrared detectors: experiment and simulation. *Sensors & Transducers Journal*. 2015;193(10): 106–113. Режим доступа: https://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/october_2015/Vol_193/P_2743.pdf
6. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент*. Екатеринбург: УрО РАН; 2006. 217 с.
7. Маскаева Л. Н., Мостовщикова Е. В., Марков В. Ф., ... Михайлова А. И. Химически осажденные пленки сульфида свинца, легированные кобальтом. *Физика и техника полупроводников*. 2021;55(11): 1049–1058. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.11.51560.9706>
8. Гревцева И. Г., Смирнов М. С., Овчинников О. В., Чирков К. С. Синтез и люминесцентные свойства квантовых точек ядро/оболочка PbS/SiO₂. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 45–54. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11808>
9. Семенов В. Н., Овечкина Н. М., Крысин М. Ю., Волков В. В., Самофалова Т. В. Осаждение пленок PbS методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений. *Журнал прикладной химии*. 2022;95(2): 239–245. <https://doi.org/10.31857/S0044461822020049>
10. Егоров Н. Б., Ерёмин Л. П., Ларионов А. М., Усов В. Ф. Термолиз тиосульфато-тиомочевинных комплексов свинца. *Неорганические материалы*. 2010;46(11): 1374–1380. Режим доступа: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_15523670_45676400.pdf
11. Семенов В. Н. *Процессы формирования тонких слоев полупроводниковых сульфидов из тиомочевинных координационных соединений*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора хим. наук. Воронеж: 2002. 355 с. Режим доступа: <https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/498/1/urgu0138s.pdf?ysclid=lvktqjtrk0360012790>
12. Krunk M., Mellikov E. Metal sulfide thin films by chemical spray pyrolysis. *Proceedings of SPIE*. 2001;4415: 60–65. <https://doi.org/10.1117/12.425472>
13. The International Centre for Diffraction Data. *Powder Diffraction File*. 2012. № 01-077-0244.
14. Уханов Ю. И. *Оптические свойства полупроводников*. М.: Наука; 1977. 468 с.
15. Садовников С. И., Кожевникова Н. С., Гусев А. И. Оптические свойства наноструктурированных пленок сульфида свинца с кубической структурой DO₃. *Физика и техника полупроводников*. 2011;45(12): 1621–1632. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20319036>
16. Логачева В. А., Лукин А. Н., Афонин Н. Н., Сербин О. В. Синтез и оптические свойства пленок оксида титана, модифицированных оксидом кобальта. *Оптика и спектроскопия*. 2019;126(6): 751–757. <https://doi.org/10.21883/OS.2019.06.47769.32-19>
17. Кожевникова Н. С., Марков В. Ф., Маскаева Л. Н. Химическое осаждение сульфидов металлов водных растворов: от тонких пленок до коллоидных частиц. *Журнал физической химии*. 2020;94(12): 1752–1766. <https://doi.org/10.31857/S0044453720120134>
18. *Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов*. Т. 3. С-Пб.: АНО НПО «Профессионал»; 2004. с. 118.
19. Семенов В. Н., Волков В. В., Переслыцких Н. В. Процессы комплексообразования в водных растворах «PbCl₂–N₂H₄CS» при осаждении пленок сульфида свинца. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 543–547. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3673>
20. Zaman S., Mansoor M., Abubakar A., Asim M. M. AFM investigation and optical band gap study of chemically deposited PbS thin films. *Materials Science and Engineering*. 2016;146: 1–7. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/146/1/012034>
21. Ezekoye1 V. A., Emeakaroha1 T. M., Ezekoye1 V. A., Ighodalo1 K. O., Offor P. O. Optical and structural properties of lead sulphide (PbS) thin films synthesized by chemical method. *International Journal of the Physical Science*. 2015;10(13): 386–390. <https://doi.org/10.5897/IJPS2015.4354>

22. Tohidi T., Jamshidi-Ghaleh K., Namdar A., Abdi-Ghaleh R. Comparative studies on the structural, morphological, optical, and electrical properties of nanocrystalline PbS thin films grown by chemical bath deposition using two different bath compositions. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2014;25: 197–206. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.11.028>

23. Садовников С. И., Гусев А. И., Ремпель А. А. Наноструктурированный сульфид свинца: синтез, структура, свойства. *Успехи химии*. 2016;85(7): 731–758. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26337825>

24. Sadovnikov S. I., Gusev A. I. Structure and properties of PbS films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;573. 65–75. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2013.03.290>

25. Садовников С. И., Кожевникова Н. С. Микро-структура и кристаллическая структура нанокристаллических порошков и пленок PbS. *Физика твердого тела*. 2012;54(8): 1459–1465. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20322536>

26. Самофалова Т. В., Овечкина Н. М., Харин А. Н., Семенов В. Н. Микроструктура поверхности пиролитических пленок сульфида свинца. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013;15(3): 332–336. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20296110>

Информация об авторах

Ганнова Елена Анатольевна, магистр кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация). gannova00@mail.ru

Гречкина Маргарита Владимировна, ведущий инженер-физик Центра коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7873-8625>
grechkina_m@mail.ru

Семенов Виктор Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>
office@chem.vsu.ru

Лукин Анатолий Николаевич, к. ф. - м. н., ведущий инженер-физик Центра коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6521-8009>
ckp_49@mail.ru

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

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

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

<https://orcid.org/0000-0002-4277-4536>
TSamofalova@bk.ru

Поступила в редакцию 26.10.2023; одобрена после рецензирования 06.11.2023; принята к публикации 15.11.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.05, 546.161

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11937>Рентгенолюминесценция нанопорошков $\text{Sr}_{0.925-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$

Ю. А. Ермакова, П. П. Федоров, В. В. Воронов, С. Х. Батыгов, С. В. Кузнецов✉

ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики
им. А. М. Прохорова Российской академии наук»,
ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация

Аннотация

Методом осаждения из нитратных водных растворов были синтезированы порошки однофазных твердых растворов $\text{Sr}_{0.925-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$ ($x = 0.00, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35$ и 0.40). Параметры решетки линейно увеличиваются при увеличении содержания бария. Зафиксировано существенное увеличение интенсивности рентгенолюминесценции европия при постоянной концентрации европия и увеличении содержания бария. Интенсивность полосы люминесценции с наибольшей интенсивностью ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ при увеличении содержания бария увеличивается по экспоненциальному закону. При увеличении содержания бария наблюдается синее и красное смещение положения полос люминесценции европия для ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ соответственно.

Ключевые слова: фторид стронция, фторид бария, европий, рентгенолюминесценция

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00401, <https://rscf.ru/en/project/22-13-00401/>.

Для цитирования: Ермакова Ю. А., Федоров П. П., Воронов В. В., Батыгов С. Х., Кузнецов С. В. Рентгенолюминесценция нанопорошков $\text{Sr}_{0.925-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 247–252. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11937>

For citation: Ermakova Yu. A., Fedorov P. P., Voronov V. V., Batygov S. Kh., Kuznetsov S. V. X-ray luminescence of $\text{Sr}_{0.925-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$ nanopowders. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 247–252. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11937>

✉ Кузнецов Сергей Викторович, e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

© Ермакова Ю. А., Федоров П. П., Воронов В. В., Батыгов С. Х., Кузнецов С. В., 2024



1. Введение

Новым направлением алмазной фотоники является внедрение редкоземельных элементов в кристаллическую решетку алмаза таким образом, чтобы образовался люминесцентный центр с полосами люминесценции внедренного иона. К настоящему времени существуют два основных технологических подхода. Первый заключается в использовании прекурсоров (как неорганической, так и органической природы), полученных методами осаждения из паровой фазы (CVD) или методом «высокое давление-высокая температура» (HPHT) [1–5]. Вторым способом является внедрение наночастиц целевого состава и их физическая инкапсуляция внутрь алмаза, выполненная с использованием CVD метода [6]. Наибольшие интенсивности люминесценции достигнуты для второго подхода. Это обусловлено тем, что внедряются целевые вещества со строго подобранными функциональными составами. В качестве люминесцентного иона в большинстве работ используют европий, так как он является зондовым элементом, позволяющим как выявлять локальное окружение и контролировать его изменение, так и выявлять процессы восстановления за счет возможности перехода $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. К настоящему времени успешно внедрены Eu_2O_3 [2], CeF_3 [7], HoF_3 [8], EuF_3 [9] и $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}$ [10]. Для надежной интерпретации аналитического люминесцентного отклика необходимо достижение наибольшей интенсивности люминесценции от разрабатываемого композиционного материала. Для этого необходимо подбирать состав люминофоров, не обладающий концентрационным тушением и полиморфными превращениями при высокой температуре процесса вращения наночастиц. Эффективными термически стабильными люминесцентными матрицами с широким диапазоном легирования редкоземельными элементами являются фториды щелочноземельных элементов [11, 12], которые не обладают полиморфными превращениями вплоть до температуры плавления. Для приготовления порошков фторидов используют различные методы синтеза, такие как механохимия, горение, разложение фторацетатов, сольво- и гидротермальные методы, а также соосаждение из водных растворов, которое позволяет получать большие партии порошков [13–17]. В ряду дифторидов $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{SrF}_2 \rightarrow \text{BaF}_2$, обладающих одним структурным типом, уменьшается энергия

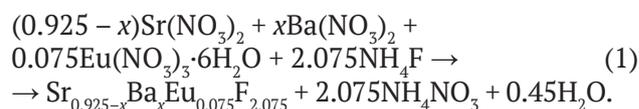
фононов матрицы [18], что может приводить к увеличению световых люминесценции за счет предотвращения многофононной релаксации. Твердые растворы на основе фторида бария с редкоземельными элементами. По этой причине основное внимание сконцентрировано на матрице фторида стронция. В литературе имеется большое количество данных по фотолюминесцентным характеристикам европия [19–24]. Дробышева и др. [25] определили, что оптимальными концентрациями для твердого раствора $\text{SrF}_2:\text{Eu}$ являются 7.5 и 15.0 мол. % Eu при возбуждении рентгеновскими трубками с вольфрамовым и серебряным анодами соответственно. Увеличения интенсивности люминесценции возможно добиться за счет уменьшения энергии фононов матрицы за счет замены катиона матрицы на более тяжелый. В случае матрицы фторида стронция им является фторид бария.

Целью работы была апробация подхода по увеличению интенсивности люминесценции европия при постоянном его количестве за счет утяжеления матрицы в концентрационном ряду $\text{SrF}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Eu}$ (7.5 мол.%) при переменном содержании бария.

2. Экспериментальная часть

Исходные реактивы. В качестве исходных веществ были использованы: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.99 %, «Ланхит»), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99.99 %, «Вектон»), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99 %, «Ланхит»), NH_4F (Х.Ч., «Ланхит») и бидистиллированная вода собственного производства. Реактивы были использованы без дополнительных стадий очистки.

Методика синтеза. Методом осаждения из водных растворов по уравнению (1) была синтезирована концентрационная серия порошков твердых растворов $\text{Sr}_{0.925-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$ ($x = 0.00, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35$ и 0.40).



Синтез порошков проводили посредством покапельного добавления раствора нитратов ($C = 0.08 \text{ M}$) в полипропиленовый реактор с раствором фторида аммония (0.16 M, 7 % избыток). Полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке в течение 2 часов. После отстаивания осадка маточный раствор декантировали, осадок промывали 0.5 % раствором фторида аммония с контролем чистоты отмывки от ни-

трат-ионов качественной реакцией с дифениламиноом. Отмытый осадок сушили на воздухе при температуре 45 °С. Высокотемпературную обработку проводили в платиновых тиглях при температуре 600 °С в течение 1 часа при скорости нагрева 10 °/мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Параметры решётки (a) и области когерентного рассеяния (ОКР) были рассчитаны в программе TOPAS (Rwp<7).

Спектры рентгенолюминесценции однофазных порошков регистрировали при комнатной температуре на миниспектрометре FSD-10 (ООО “Optofiber”) в диапазоне 200–1100 нм с разрешением 1 нм при возбуждении рентгеновской трубкой с хромовым анодом, работающим при напряжении 30 кВ и 30 мА.

3. Результаты синтеза твердых растворов



Рентгенограммы образцов твердого раствора $\text{Sr}_{0.925-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$ с содержанием бария 0.00, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35 и 0.40 мол. д., высушенных при 45 °С на воздухе и термообработанных при 600 °С, представлены на рис. 1а. Отжиг при 600 °С необходим для дегидратации порошков и увеличения интенсивности люминесценции за

счет удаления иона гидроксила, тушащего люминесценцию.

Рентгенографические исследования показали, что синтез твердых растворов приводит к образованию однофазных порошков флюоритовой структуры (JCPDS# 06-0262, $a = 5.800 \text{ \AA}$ для SrF_2), но со смещенным положением рентгенографических рефлексов, что свидетельствует об увеличении параметра решетки соразмерно количеству добавляемого фторида бария. Введение европия сопровождается внедрением дополнительных фтор-ионов для электростатической компенсации и образовании кластеров типа $\text{REE}_6\text{F}_{36}$ (REE – редкоземельные элементы). Результаты расчета параметров решетки сведены в табл. 1 и представлены на рис. 2. Рентгенографические рефлексы сильно уширены, что свидетельствует о синтезе наноразмерных веществ (табл. 1). Размер областей когерентного рассеяния D составил около 16–18 нм. Синтезированные порошки были подвергнуты высокотемпературной термообработке при температуре 600 °С с целью дегидратации. Температура процесса была выбрана на основе литературного обзора. Рентгенограммы термообработанных образцов представлены на рис. 1б. Сравнение рентгенограмм образцов выявило сужение рентгенографических рефлексов, что свидетельствует об уве-

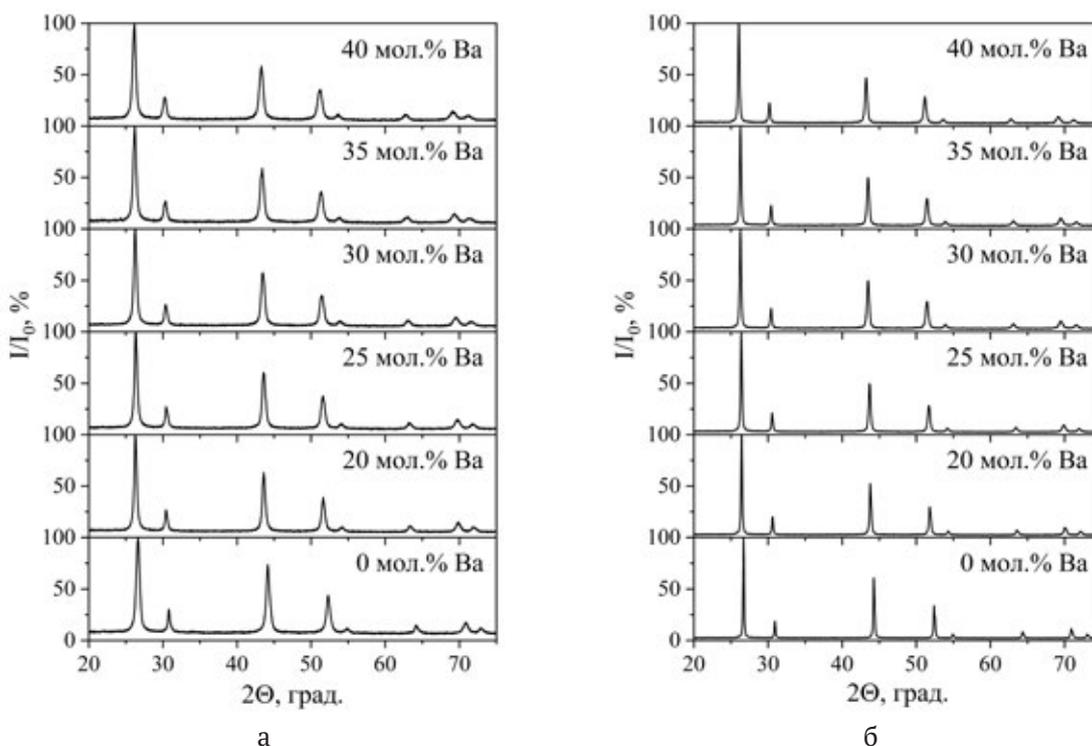


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных образцов твердых растворов $\text{Sr}_{0.925-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$: а – после сушки на воздухе при температуре 45 °С, б – после термообработки при температуре 600 °С

личении области когерентного рассеяния в несколько раз и увеличении размеров частиц, что подтверждается расчетом (табл. 1). Рассчитанные параметры решетки описываются линейным уравнением $a = 5.794 + 0.003x$ ($R^2 = 0.999$) ($x = \text{мол. \% Ba}$) (рис. 2) и немного уменьшены, что подтверждает процесс дегидратации при термообработке (табл. 1).

Спектры рентгенолюминесценции однофазных образцов твердых растворов $\text{Sr}_{0.925-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$ после термообработки при $600\text{ }^\circ\text{C}$ представлены на рис. 3. В спектрах люминесценции присутствуют полосы люминесценции трехвалентного европия с максимумами на 590, 617 и 698 нм, соответствующие переходам $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_i$ ($i = 1, 2, 4$). Для состава, не содержащего барий, наблюдается полоса двухвалентного европия.

Анализ спектров рентгенолюминесценции выявил, что при увеличении содержания бария интенсивности полос люминесценции европия

увеличиваются ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ с максимумом около 590 нм и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ с максимумом около 698 нм). Увеличение интенсивности полосы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ менее существенное. Данная полоса является сложной и состоит из нескольких компонент, интенсивности которых изменяются при увеличении содержания бария. При увеличении содержания бария полоса люминесценции $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ претерпевает синий сдвиг, а $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ красный сдвиг максимума. Интенсивность полосы люминесценции $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ при увеличении содержания бария увеличивается (рис. 4) по экспоненциальному закону $I = 24445 + 230e^{10x}$ с критерием достоверности аппроксимации $R^2 = 0.99227$.

4. Выводы

Методом осаждения из нитратных водных растворов при использовании фторида аммония в качестве фторирующего агента были синтезированы порошки однофазных твердых растворов $\text{Sr}_{0.925-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$ ($x = 0.00, 0.20, 0.25, 0.30,$

Таблица 1. Результаты расчета параметров решетки твердых растворов $\text{Sr}_{0.925-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$

Состав образца	Термообработка			
	45 °C		600 °C	
	$a, \text{Å}$	ОКР, нм	$a, \text{Å}$	ОКР, нм
$\text{Sr}_{0.925}\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$	5.800(1)	14(1)	5.793(1)	77(1)
$\text{Sr}_{0.725}\text{Ba}_{0.200}\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$	5.869(1)	18(1)	5.859(1)	103(4)
$\text{Sr}_{0.675}\text{Ba}_{0.250}\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$	5.885(3)	15(1)	5.875(1)	65(5)
$\text{Sr}_{0.625}\text{Ba}_{0.300}\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$	5.901(1)	17(1)	5.889(1)	89(5)
$\text{Sr}_{0.575}\text{Ba}_{0.350}\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$	5.915(1)	16(1)	5.905(1)	70(8)
$\text{Sr}_{0.525}\text{Ba}_{0.400}\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$	5.930(1)	16(1)	5.921(1)	100(6)

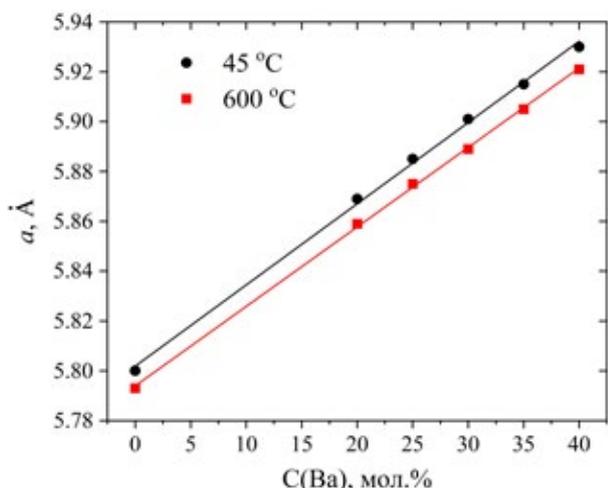


Рис. 2. Зависимость параметров решётки твердого раствора $\text{Sr}_{0.925-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$ от содержания Ba

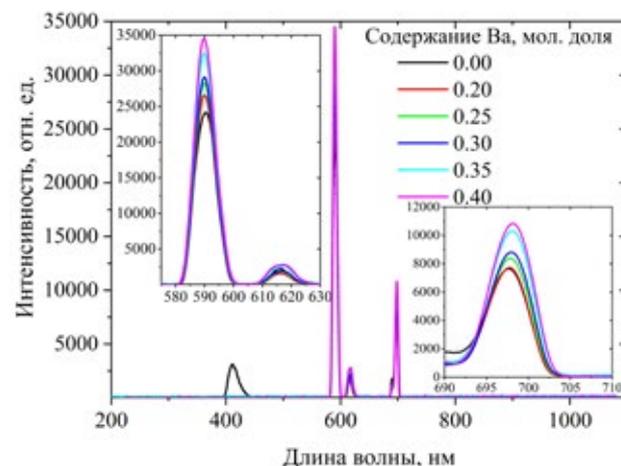


Рис. 3. Спектры рентгенолюминесценции твердого раствора $\text{Sr}_{0.925-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$

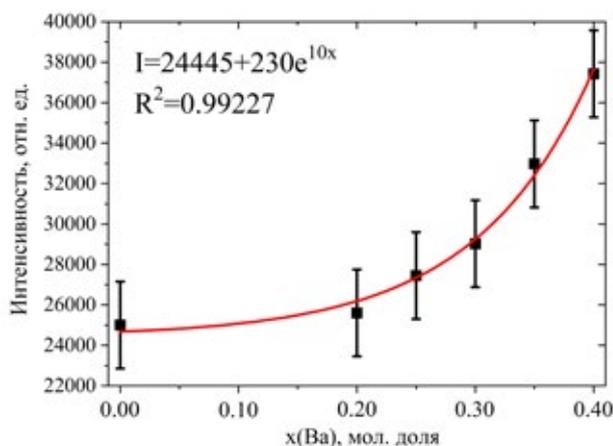


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции полосы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ от содержания бария в твердом растворе $\text{Sr}_{0.925-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$

0.35 и 0.40). Параметры решетки образцов после термообработки при 45 и 600 °C линейно увеличиваются при увеличении содержания бария. Область когерентного рассеяния увеличивается с 16–18 нм до 70–103 нм после термообработки при 600 °C. Зафиксировано существенное увеличение интенсивности рентгенолюминесценции европия для ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ с максимумом около 590 нм и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ с максимумом около 698 нм при постоянной концентрации европия и увеличении содержания бария. Интенсивность полосы люминесценции ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ при увеличении содержания бария увеличивается по экспоненциальному закону $I = 24445 + 230e^{10x}$. При увеличении содержания бария наблюдается синее и красное смещение положения полос люминесценции европия для ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ соответственно.

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. Lebedev V. T., Shakhov F. M., Vul A. Y., ... Fomin E. V. X-ray excited optical luminescence of Eu in diamond crystals synthesized at high pressure high temperature. *Materials*. 2023;16: 830. <https://doi.org/10.3390/ma16020830>

2 Magyar A., Hu W., Shanley T., Flatté M. E., Hu E., Aharonovich I. I. Synthesis of luminescent europium

defects in diamond. *Nature Communications*. 2014;5(1): 3523. <https://doi.org/10.1038/ncomms4523>

3. Yudina E. B., Aleksenskii A. E., Bogdanov S. A., ... Vul' A. Y. CVD nanocrystalline diamond film doped with Eu. *Materials*. 2022;15: 5788. <https://doi.org/10.3390/ma15165788>

4. Borzdov Y. M., Khokhryakov A. F., Kupriyanov I. N., Nechaev D. V., Palyanov Y. N. Crystallization of diamond from melts of europium salts. *Crystals*. 2020;10: 376. <https://doi.org/10.3390/cryst10050376>

5. Palyanov Y. N., Borzdov Y. M., Khokhryakov A. F., Kupriyanov I. N. High-pressure synthesis and characterization of diamond from europium containing systems. *Carbon*. 2021;182: 815–824. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.06.081>

6. Sedov V., Kuznetsov S., Martyanov A., Ralchenko V. Luminescent diamond composites. *Functional Diamond*. 2022;2: 53–63. <https://doi.org/10.1080/26941112.2022.2071112>

7. Chen H.-J., Wang X.-P., Wang L.-J., ... Liu L.-H. Bright blue electroluminescence of diamond/CeF₃ composite films. *Carbon*. 2016;109: 192–195. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.07.061>

8. Chen J.-X., Wang X.-P., Wang L.-J., Yang X.-W., Yang Y. White electroluminescence of diamond/HoF₃/diamond composite film. *Journal of Luminescence*. 2020;224: 117310. <https://doi.org/10.1016/j.jlum.2020.117310>

9. Sedov V. S., Kuznetsov S. V., Ralchenko V. G., ... Konov V. I. Diamond-EuF₃ nanocomposites with bright orange photoluminescence. *Diamond and Related Materials*. 2017;72: 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.12.022>

10. Sedov V., Kouznetsov S., Martyanov A., ... Fedorov P. Diamond–rare earth composites with embedded NaGdF₄:Eu nanoparticles as robust photo- and X-ray-luminescent materials for radiation monitoring screens. *ACS Applied Nano Materials*. 2020;3: 1324–1331. <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b02175>

11. Sobolev B. P. *The rare earth trifluorides: the high temperature chemistry of the rare earth trifluorides. P.1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides*. Institut d'Estudis Catalans; 2000. 540 p

12. Sobolev B. P. *The rare earth trifluorides. P. 2. Introduction to materials science of multicomponent metal fluoride crystals*. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 2001. 520 p.

13. Heise M., Scholz G., Krahl T., Kemnitz E. Luminescent properties of Eu³⁺ doped CaF₂, SrF₂, BaF₂ and PbF₂ powders prepared by high-energy ball milling. *Solid State Sciences*. 2019;91: 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.03.014>

14. Peng J., Hou S., Liu X., ... Su Z. Hydrothermal synthesis and luminescence properties of hierarchical SrF₂ and SrF₂:Ln³⁺ (Ln=Er, Nd, Yb, Eu, Tb) micro/nano-composite architectures. *Materials Research Bulletin*.

2012;47: 328–332. <https://doi.org/10.1016/j.materres-bull.2011.11.030>

15. Krahl T., Beer F., Relling A., Gawlitza K., Rurack K., Kemnitz E. Toward luminescent composites by phase transfer of $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles capped with hydrophobic antenna ligands. *ChemNanoMat*. 2020;6: 1086–1095. <https://doi.org/10.1002/cnma.202000058>

16. Ermakova Y. A., Pominova D. V., Voronov V. V., ... Kuznetsov S. V. Synthesis of $\text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{Er}$ ceramic precursor powder by co-precipitation from aqueous solution with different fluorinating media: NaF, KF and NH_4F . *Dalton Transactions*. 2022;51: 5448–5456. <https://doi.org/10.1039/D2DT00304J>

17. Kuznetsov S., Ermakova Y., Voronov V., ... Turshatov A. Up-conversion quantum yields of $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ sub-micron particles prepared by precipitation from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018;6: 598–604. <https://doi.org/10.1039/C7TC04913G>

18. Ermakova Yu. A., Alexandrov A. A., Fedorov P. P., ... Kuznetsov S. V. Synthesis of single-phase $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ solid solutions by co-precipitation from aqueous solutions. *Solid State Sciences*. 2022;130: 106932. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106932>

19. Cortelletti P., Pedroni M., Boschi F., ... Spighini A. Luminescence of Eu^{3+} activated CaF_2 and SrF_2 nanoparticles: effect of the particle size and codoping with alkaline ions. *Crystal Growth & Design*. 2018;18: 686–694. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01050>

20. Yagoub M. Y. A., Swart H. C., Noto L. L., O'Connell J. H., Lee M. E., Coetsee E. The effects of Eu-concentrations on the luminescent properties of $\text{SrF}_2:\text{Eu}$ nanophosphor. *Journal of Luminescence*. 2014;156: 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.014>

21. Yusenko K. V., Kabelitz A., Schökel A., Guilherme Buzanich A. Local structure of europium-doped luminescent strontium fluoride nanoparticles: Comparative X-ray absorption spectroscopy and diffraction study. *ChemNanoMat*. 2021;7: 1221–1229. <https://doi.org/10.1002/cnma.202100281>

22. Pan Y., Wang W., Zhou L., ... Li L. F^- - Eu^{3+} charge transfer energy and local crystal environment in Eu^{3+} doped calcium fluoride. *Ceramics International*. 2017;43: 13089–13093. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.197>

23. Trojan-Piegza J., Wang Z., Kinzhybalo V., Zhou G., Wang S., Zych E. Spectroscopic reflects of structural disorder in $\text{Eu}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ -doped $\text{La}_{0.4}\text{Gd}_{1.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;769: 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.233>

24. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*. 2015;295: 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>

25. Drobysheva A. R., Ermakova Yu. A., Alexandrov A. A., ... Kuznetsov S. V. X-ray luminescence of $\text{SrF}_2:\text{Eu}$ nanopowders. *Optics and Spectroscopy*. 2023;131: 633. <https://doi.org/10.61011/EOS.2023.05.56516.58-22>

26. Fedorov P., Sobolev B. P. Concentration dependence of unit-cell parameters of phases $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+2x}$ with the fluorite structure. *Soviet Physics. Crystallography*. 1992;37: 651–656.

Информация об авторах

Ермакова Юлия Александровна, м. н. с. Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-9567-079X>
julia.r89@mail.ru

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, гл. н. с. Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>
ppfedorov@yandex.ru

Воронov Валерий Вениаминович, к. ф.-м. н., в. н. с. Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>
voronov@lst.gpi.ru

Батыгов Сергей Хачатурович, к. ф.-м. н., в. н. с. Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9862-0504>
sbatygov@mail.ru

Кузнецов Сергей Викторович, к. х. н., и. о. заведующего лабораторией Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>
kouznetzovsv@gmail.com

Поступила в редакцию 18.10.2023; одобрена после рецензирования 31.10.2023; принята к публикации 15.11.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.651

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11938>**Сопряжение анодных реакций в процессе электроокисления аниона глицина на золоте**

И. Д. Зарцын, А. В. Введенский, Е. В. Бобринская✉, О. А. Козадеров

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация**Аннотация**

Электрохимические процессы с участием органических веществ это сложные многостадийные реакции. Проводить их кинетическое описание, используя принцип независимого протекания парциальных процессов (или их отдельных стадий), на наш взгляд, некорректно, поскольку электродные реакции могут быть сопряжены вследствие конкуренции за активные поверхностные центры, из-за наличия общих промежуточных стадий, или через электрон. В таком случае для кинетического описания процесса следует использовать представления теории сопряженных реакций или метод графо-кинетического анализа. В общем случае теория графов позволяет выявить связь между «структурой» и кинетическим поведением сложной системы путем графического анализа. Для электрохимических реакций структурными элементами являются адсорбированные на металлической поверхности вещества и (или) совокупность веществ, взаимодействующих в реакциях, а связь между их концентрациями можно количественно охарактеризовать каким-либо законом превращения, например, законом действующих масс. Тогда граф – это совокупность реагирующих веществ и последовательность реакций, представленная графически. На графе можно задать систему кинетических уравнений и анализировать их, связывая определенное поведение системы со структурой соответствующего графа. В предположении, что в каждой элементарной стадии участвует одна промежуточная частица, кинетические выражения будут линейными, что отвечает модели реакций первого порядка.

Графо-кинетическим анализом процессов в системе $\text{Au|Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ подтверждено, что парциальные многостадийные реакции анодного окисления анионов глицина и гидроксила кинетически сопряжены. Получены выражения для парциальных токов электроокисления гидроксид-ионов и анионов глицина в ходе анодного процесса, протекающего на золоте в щелочном глицинсодержащем растворе. Показано, что с ростом анодного потенциала природа лимитирующей стадии анодного процесса меняется.

Рассчитаны формальные константы скоростей и равновесий электрохимических реакций с участием частиц фонового электролита и глицинат-иона. Установлено, что скорости парциальных реакций окисления адсорбированных частиц OH^- и OH существенно выше, чем органических анионов (Gly^- и HCOO^-). Это свидетельствует, что в системе $\text{Au|Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ кинетика процессов электроокисления Gly^- определяется кинетическими особенностями реакций электроокисления гидроксид-ионов.

Ключевые слова: графо-кинетический анализ, сопряженные процессы, электроокисление, глицин, вольтамперометрия

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

Для цитирования: Зарцын И. Д., Введенский А. В., Бобринская Е. В., О. А. Козадеров. Сопряжение анодных реакций в процессе электроокисления аниона глицина на золоте. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 253–264. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11938>

✉ Бобринская Елена Валерьевна, e-mail: elena173.68@mail.ru

© Зарцын И. Д., Введенский А. В., Бобринская Е. В., Козадеров О. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Zartsyn I. D., Vvedenskii A. V., Bobrinskaya E. V., Kozaderov O. A Coupling of anode reactions in the process of electrooxidation of glycine anion on gold *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 253–264. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11938>

1. Введение

Когда на поверхности электрода протекает несколько многостадийных процессов, они могут быть взаимосвязаны через промежуточные частицы (интермедиаты), а значит оказывать влияние друг на друга. Проводить кинетическое описание электродной брутто-реакции в данном случае следует с использованием представленной метода теории графов, который достаточно часто используется для анализа ферментативных реакций в биохимии [1–4]. В общем случае теория графов позволяет выявить связь между «структурой» и кинетическим поведением сложной системы путем графического анализа. При этом под «структурой» понимается взаимодействие и отношение между элементами данной системы, а поведение описывают, анализируя ее отклик на внешнее возмущение. Последовательно рассматривая различные кинетические ситуации, различающиеся допущением о природе лимитирующей стадии, либо учитывающие наличие нескольких медленных стадий с сопоставимыми скоростями протекания, рассчитывают по определенной процедуре парциальные и общую i, E -зависимости. Сопоставляя последнюю с опытной поляризационной i, E -кривой, делается вывод о предпочтительном маршруте процесса, что дает возможность найти комплекс кинетических констант отдельных стадий.

Знание маршрута сложного многостадийного процесса имеет особое значение при прогнозировании поведения электрохимической системы, в которой протекают многостадийные процессы на металлах и сплавах в присутствии поверхностно-активных органических добавок различной природы. Взаимосвязь отдельных электродных реакций через интермедиаты является дополнительным немаловажным фактором влияния на кинетику таких процессов в целом. Опираясь на их закономерности, можно обоснованно выявить роль органического соединения в формировании продуктов электрохимического превращения (например, электроокисления или электроосаждения) с заданными характеристиками. Это особенно важно для современной микроэлектроники, поскольку установление кинетики сложных многостадийных процессов в электролитах с органическими поверхностно-активными добавками способствует определению опти-

мальных условий формирования межсоединенных элементов интегральных микросхем путем беспустотного заполнения металлом отверстий в диэлектрике в присутствии электрохимически активных органических соединений, обладающих высокой адсорбционной способностью.

Типичным примером сложного многостадийного процесса является анодное окисление аниона моноаминоуксусной кислоты (глицина) на Au-электроде в водном щелочном растворе. Области потенциалов адсорбции и электрохимической активности Gly^- и OH^- на золоте перекрываются, что уже предопределяет потенциальную возможность взаимовлияния парциальных реакций. Кроме того, в гетерогенной реакции электроокисления аниона глицина непосредственное участие принимают анионы OH^- [5–11]. Резонно полагать, что парциальные гетерогенные процессы в системах $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ будут кинетически сопряжены как из-за конкуренции OH^- , Gly^- , интермедиатов и продуктов их электроокисления за активные центры на поверхности Au, так и за счет наличия общих стадий самих брутто-реакций окисления гидроксид- и глицинат-ионов.

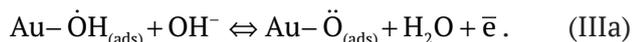
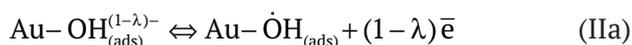
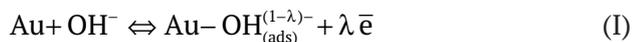
Задача данной работы – используя метод графо-кинетического анализа, выделить парциальные токи окисления гидроксид-ионов и анионов глицина в ходе общего анодного процесса, протекающего на золоте в щелочном глицинсодержащем растворе. Не исключено, что последнее позволит ответить, хотя бы качественно, на базовый вопрос – является ли кинетика анодной деструкции аниона глицина собственной, или же подчиненной закономерностям электроокисления гидроксид-ионов.

2. Расчетная процедура

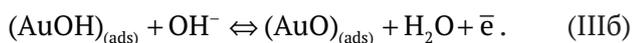
Выбор реакционной схемы. Предпосылкой успешного применения техники графо-кинетического анализа является построение детальной кинетической схемы реакции.

Процесс анодного окисления OH^- на золоте в водной среде многостадийен. Согласно многочисленным данным [12–21], он протекает через стадии хемосорбции аниона, скорее всего с частичным переносом заряда, и сопровождается последовательным образованием моно- и бирадикальных форм адсорбированного атомарного

кислорода. Ранее нами методом кинетических диаграмм проведен анализ парциальных анодных процессов в системе $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$. Расчетным путем получена общая форма стационарной вольтамперограммы. В достаточно упрощенном виде возможная схема реакции электропревращения OH^- иона такова:



Здесь λ – степень частичного переноса заряда с адсорбированной частицы, имеющей заряд $z = 1$, на металл; в итоге $z_{\text{ads}} = 1 - \lambda$ [21]. Считается [22–24], что ион-радикальное состояние стабилизировано за счет перекрывания $6s$ - и sp^3 – АО для Au и OH^- соответственно. Обсуждается, однако, и возможность появления на поверхности 2D-соединений Au(I) и Au(II) [6, 25–30] в процессах типа:



Формирование фазового оксида Au(III) при достаточно высоких потенциалах в брутто-форме может быть представлено как процесс с участием $\text{Au}-\ddot{\text{O}}_{(\text{ads})}$ или же $(\text{AuO})_{\text{ads}}$:



Выбор между альтернативными маршрутами анодного формирования Au_2O_3 – через стадии (IIa), (IIIa) и (IVa) либо (IIб), (IIIб) и (IVб), сде-

лан в пользу первого сценария, основываясь на данных квантово-химического моделирования [20]. Поэтому далее, на этапе построения графиков, за интермедиаты гетерогенных процессов окисления OH^- в водной среде принимали именно $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\ddot{\text{O}}$.

Область потенциалов анодного выделения молекулярного кислорода, дополнительно осложняющего оксидообразование на золоте в щелочной среде, в работе не рассматривали.

Основные максимумы тока на вольтамперограмме окисления аниона глицина расположены несколько положительнее адсорбционных максимумов тока в системе $\text{Au}|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ [6, 10, 30, 31], но заметно отрицательнее пика формирования Au_2O_3 (рис. 1). Согласно [6], шестиэлектронный, в целом, анодный процесс идет через стадию диссоциативной хемосорбции Gly, продукты которой ($-\text{NH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и $-\text{COO}^-$) затем анодно доокисляются до CN^- , NH_2 и CO_2 . По данным метода вращающегося дискового электрода с кольцом [28], при $E > 0.35$ В возможно также образование адсорбированного метиламина. В то же время результаты *in situ* FTIR-спектроскопии отражения [5, 6] свидетельствуют, что основным интермедиатом анодной деструкции Gly на поликристаллическом золоте являются формиат-ионы, тогда как образование метиламина не выявлено. Кроме того, надежно фиксируются полосы поглощения, отвечающие CN^- , OCN^- и CO_2 , а также $\text{Au}(\text{CN})_2^+$. С учетом этих данных предположительная схема процесса окисления аниона глицина, отражающая особенности анодной трансформации OH^- и возможность сопряжения отдельных реакций, имеет вид:

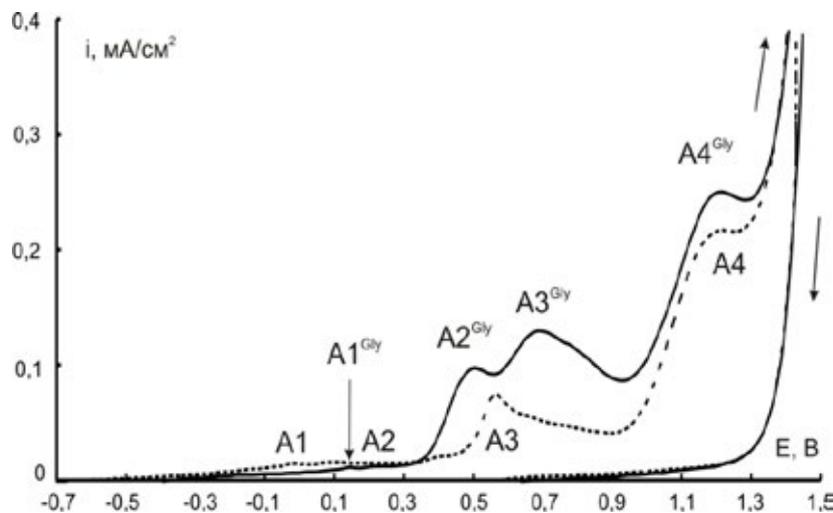
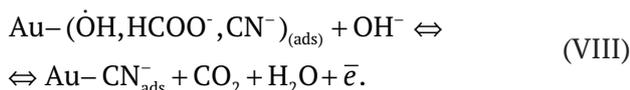
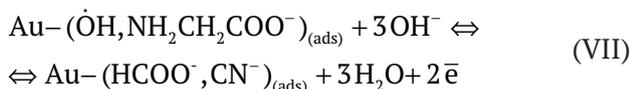
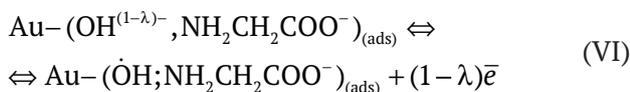
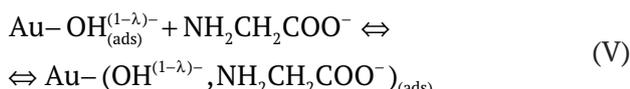
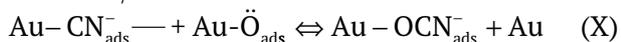
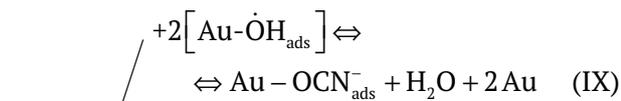


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на золотом электроде в фоновом растворе (пунктир) и с добавкой 0.03М глицина; $v = 0.10$ В/с [10]

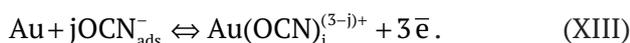
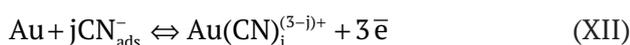


Предполагается, что на стадии (V) адсорбция аниона глицина осуществляется на поверхности золота, частично занятой адсорбированными анионами OH⁻, при этом сохраняется возможность их доокисления с образованием $\dot{\text{O}}\text{H}$ по (VI). Стадии (VII) и (VIII) отвечают деструкции собственно аниона глицина и интермедиата.

В общем случае следует принять во внимание и гетерогенные химические реакции доокисления адсорбированного цианид-иона:



а также учесть возможность растворения при достаточно высоких потенциалах и самого золота с образованием цианидных и цианатных комплексов золота Au(III) по брутто-реакциям:



При записи уравнений полагали, что поверхностная активность H₂O, CO₂ и комплексов золота существенно ниже, чем иных адсорбатов. Считали, кроме того, что в процессах (IIIa), (IIIб), (IVa), (IVб), (VII) и (VIII) участвуют ионы OH⁻ непосредственно из приэлектродного слоя раствора, а не адсорбированные на золоте, поскольку трактовка указанных реакций как сугубо поверхностных заметно усложнит построение соответствующих графов.

Исходные кинетические соотношения. Примем, что на поверхности изначально имеются активные адсорбционные центры лишь одного типа, количество которых N (в моль/см²) не только постоянно, но и существенно меньше числа атомов металла. Это позволяет исполь-

зовать в последующем анализе модель изотермы Ленгмюра.

Пусть N_i и N_j – число активных центров поверхности, занимаемых частицами i -го и j -го типов соответственно. Изменение состояния активного центра в процессе типа $i \leftrightarrow j$ может быть связано как с окислением/восстановлением частиц, так и с их адсорбцией/десорбцией. Каждый из этих процессов трактуется как кинетически обратимая реакция первого порядка, скорость которой:

$$v_{ij} = k_{ij}N_i - k_{ji}N_j = N(k_{ij}\Theta_i - k_{ji}\Theta_j). \quad (1)$$

Здесь k_{ij} и k_{ji} – формальные константы скоростей, а Θ_i и Θ_j доли адсорбционных центров поверхности, занимаемых соответственно реагентами и продуктами. Возможные диффузионные затруднения по всем типам частиц считали отсутствующими; особенности строения ДЭС в явном виде не учитывали.

Полагали, что текущее заполнение каждого типа адсорбционных центров является стационарным. В этом приближении

$$\sum_i k_{ij}\Theta_i = \sum_j k_{ji}\Theta_j, \quad (2)$$

фактически представляя т. н. стационарную кинетическую изотерму адсорбции, причем

$$\sum_i \Theta_i + \sum_j \Theta_j = 1. \quad (3)$$

Поскольку $k_{ij} = k_{ij}^0 c_i^v$, а $k_{ji} = k_{ji}^0 c_j^v$, то концентрационная константа равновесия $K_{ij} = k_{ij}/k_{ji} = K_{ij}^0 (c_i^v / c_j^v)$. Здесь $K_{ij}^0 = k_{ij}^0 / k_{ji}^0$ – стандартная константа равновесия, а c^v – объемная молярная концентрация.

Константы скоростей адсорбционных стадий с участием однозарядных анионов, с учетом возможности частичного переноса заряда, таковы:

$$k_{ij} = k_{ji}^0(E^0) c_i^v \exp[\lambda\beta F(E - E^0)/RT] \quad (4a)$$

$$k_{ji} = k_{ji}^0(E^0) c_j^v \exp[-\lambda\alpha F(E - E^0)/RT], \quad (4б)$$

тогда как для электрохимических стадий с их участием:

$$k_{ij} = k_{ji}^0(E^0) c_i^v \exp[(1-\lambda)\beta F(E - E^0)/RT] \quad (5a)$$

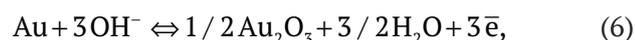
$$k_{ji} = k_{ji}^0(E^0) c_j^v \exp[-(1-\lambda)\alpha F(E - E^0)/RT]. \quad (5б)$$

Здесь E и E^0 – текущий и стандартный, для данной реакции, электродные потенциалы; α и β – катодный и анодный коэффициенты переноса заряда (везде далее $\alpha = \beta = 0.5$). Если адсорбция заряженной частицы не сопровождается пере-

распределением электронной плотности, влияние E на константы скоростей в уравнениях (4а), (4б), (5а) и (5б) исчезает, а формулы (5а) и (5б) принимают обычный вид. Ясно, что в общем случае значения K_{ij} , K_{ji} также зависят от потенциала, хотя и в разной степени.

3. Анализ кинетических диаграмм

Система Au|OH⁻, H₂O. Будем полагать, что анодные процессы, протекающие в на золоте в щелочном фоновом электролите, стационарны. Такое допущение на данном этапе необходимо, поскольку полное уравнение нестационарной анодной вольтамперограммы, включающее области потенциалов всех токовых максимумов даже в растворе фонового электролита получить чрезвычайно непросто. Задача еще усложняется, если наряду с окислением гидроксид-ионов в этой же области потенциалов будет происходить электроокисление аниона глицина. Следуя методике анализа, предложенной в [1–4], представим кинетическую диаграмму анодного процесса на Au-электроде в фоновом щелочном электролите следующим образом (рис. 2). Здесь исходное состояние (1) – это свободный активный центр поверхности золота, изначально занятый молекулой воды; вершины графа отвечают последовательному превращению иона OH⁻: Au–OH_{ads}⁻, Au–OH_{ads}, Au–O_{ads} и Au₂O₃. Заполнение поверхности каждым типом адсорбционных центров равно соответственно Θ_1 , Θ_2 , Θ_3 , Θ_4 и Θ_5 ; положительным является обход цикла против часовой стрелки. Брутто-реакция:



представляя сумму стадий (I), (IIa), (IIIa) и (IVa), протекает со скоростью:

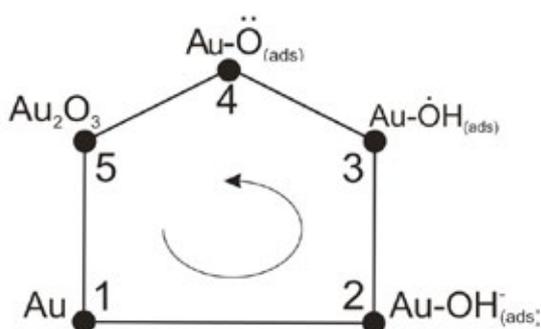


Рис. 2. Графо-кинетическая диаграмма адсорбционных и электрохимических процессов, протекающих на Au-электроде в щелочной среде в области потенциалов, предшествующих анодному выделению молекулярного кислорода

$$i_{15} = 3F(k_{15}\Theta_1 - k_{51}\Theta_5). \quad (7)$$

Каждой из этих стадий отвечает соответствующее ребро графа. Для упрощения расчетной процедуры использовали принцип лимитирующей стадии, а кинетические ситуации с сопоставимыми скоростями двух и более стадий не рассматривали.

Допустим, к примеру, что в области потенциалов анодного максимума A1 на i, E – зависимости (рис. 1) наиболее медленной является стадия (I), тогда как остальные квазиравновесны. Поскольку при этом $k_{12} \ll k_{ij}$ и $k_{21} \ll k_{ji}$, то после ряда преобразований выражение (7) удастся представить в достаточно простом виде:

$$i_{15} \approx i_{12} = 3F \left(\frac{k_{12}K_{23}K_{34}K_{45}K_{15}^{-1} - k_{21}}{1 + K_{23} + K_{23}K_{34} + K_{23}K_{34}K_{45} + K_{23}K_{34}K_{45}K_{15}^{-1}} \right). \quad (8)$$

В данном случае эффект кинетического сопряжения отдельных стадий проявляется через изменение величин Θ_1 и Θ_5 , каждая из которых определяется комплексом констант равновесий всех стадий процесса. Отметим, что используя процедуру [2–4], выражение (8) записано на основе достаточно простого графического алгоритма, анализируя структуру графа и не решая системы уравнений (1)–(3).

Последовательно полагая лимитирующими стадии (IIa), (IIIa) и (IVa), аналогичным образом получили выражения для скорости суммарной реакции окисления золота в щелочной среде в области потенциалов пиков A2, A3 и A4:

$$i_{15} \approx i_{23} = 3F \left(\frac{k_{23} - k_{52}K_{54}K_{43}K_{21}K_{15}}{1 + K_{21} + K_{21}K_{15} + K_{21}K_{15}K_{54} + K_{21}K_{15}K_{54}K_{43}} \right) \quad (9)$$

$$i_{15} \approx i_{34} = 3F \left(\frac{k_{34}K_{23} - k_{43}K_{15}K_{21}K_{54}}{1 + K_{21} + K_{23} + K_{21}K_{15}K_{54} + K_{21}K_{15}} \right) \quad (10)$$

$$i_{15} \approx i_{45} = 3F \left(\frac{k_{45}K_{23}K_{34} - k_{54}K_{21}K_{15}}{1 + K_{21} + K_{23} + K_{23}K_{34} + K_{21}K_{15}} \right). \quad (11)$$

Необходимые для проведения расчетов комплексы констант найдены методом «перебора», исходя из условия оптимального согласования положения каждого из расчетных и опытных анодных максимумов. Кроме того, определены величины константы скоростей прямых и обратных реакций (табл. 1). Отметим, что значения констант равновесия отдельных стадий по порядку величины совпадают со значениями констант, которые могут быть рассчитаны по

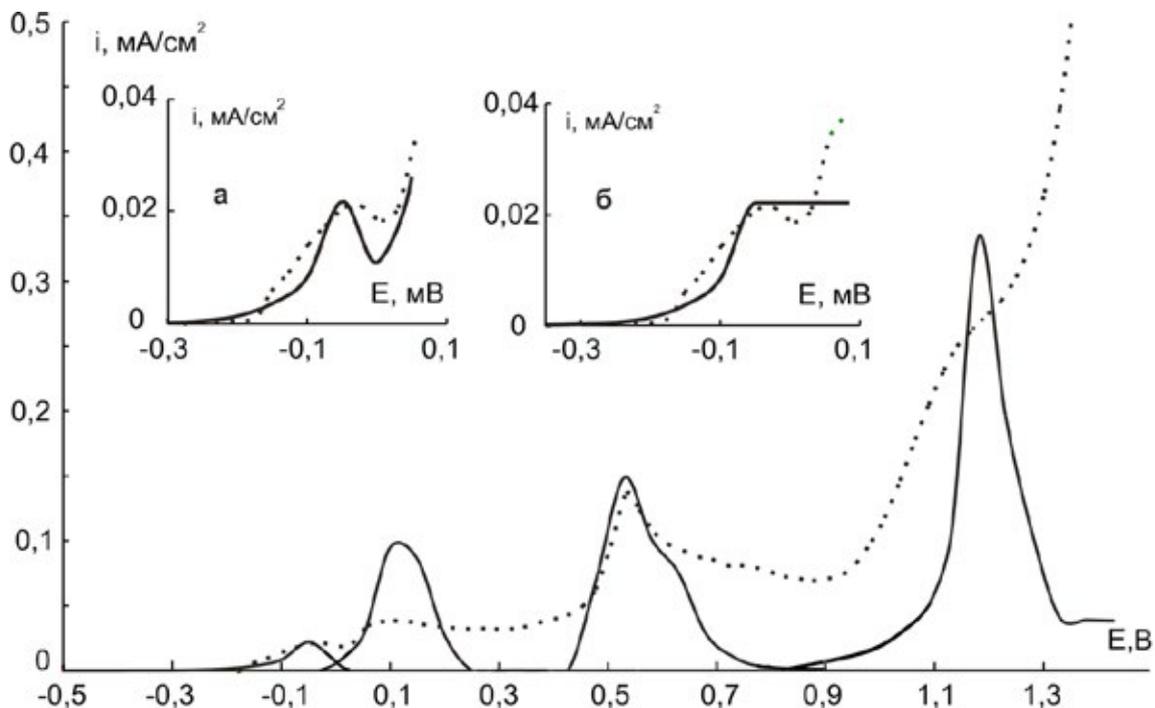
Таблица 1. Значения констант скоростей и равновесий парциальных реакций, протекающих в системе Au|OH⁻,H₂O

Константа	Ребро графа				
	(1↔2)	(2↔3)	(3↔4)	(4↔5)	(5↔1)
k_{ij}^0, c^{-1}	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$	$6.5 \cdot 10^{-1}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	–
k_{ji}^0, c^{-1}	$1.7 \cdot 10^{-13}$	$2.5 \cdot 10^{15}$	$4.3 \cdot 10^{21}$	$2.5 \cdot 10^{29}$	–
K_{ij}^0	$1.5 \cdot 10^6$	$4.0 \cdot 10^{-25}$	$1.5 \cdot 10^{-22}$	$1.0 \cdot 10^{-33}$	$9 \cdot 10^{-74}$

известным справочным данным [32]. Расчет показал, что в рамках выбранных допущений положение каждого из четырех анодных максимумов тока на расчетной вольтамперограмме коррелирует с соответствующим пиком на экспериментальной i, E -зависимости (рис. 3). При этом, максимум A1 на расчетной вольтамперограмме удается получить, лишь полагая $\lambda \neq 0$. В противном случае вместо максимума в данной области потенциалов появляется горизонтальная площадка, что противоречит данным эксперимента (рис. 3, врезки а и б).

Система Au|Gly, OH⁻, H₂O. В общем случае анодные процессы в этой системе включают весь спектр реакций (I) – (XIII). Соответственно полный кинетический граф должен состоять из пяти взаимосвязанных циклов: анодные процессы на Au в растворе фона, то же, но с добавкой глицина,

анодные реакции доокисления формиат-ионов и цианид-ионов, а также растворение самого золота. Однако со сколь-либо заметной скоростью процессы образования OCN⁻ и Au(CN)^{(3-j)+} протекают лишь при высоких анодных потенциалах, а потому на данном этапе графо-кинетического анализа реакции (VIII) – (XIII) не рассматривали. То же касается и реакций (IVa) и (IVб), отвечающих формированию оксида золота (III) при потенциале пика A4, поскольку его положение и амплитуда практически не чувствительны к наличию глицина в растворе (рис. 1). В итоге кинетический анализ касается только области потенциалов, охватывающей анодные пики A1^{Gly}, A2^{Gly} и A3^{Gly}, т. е. ограничен рассмотрением сопряженных парциальных процессов адсорбции и анодного окисления анионов OH⁻ и Gly, а также доокислением HCOO⁻. Отвечающий им граф


Рис. 3. Расчетная вольтамперограмма, полученная в системе Au|OH⁻,H₂O в сравнении с экспериментальной (пунктир). Врезка: Область максимума A1 с учетом (а) и без учета частичного переноса заряда (б) в ходе адсорбции гидроксид-иона

содержит три взаимосвязанных цикла – а, б и в (рис. 4 А). Однако провести аналитическое описание процессов в рамках данного графа также достаточно сложно, поэтому дальнейшие упрощения вели на основании предположения, что стадии VI и VII протекают совместно. Результирующий граф содержит теперь лишь 2 цикла (рис. 4 Б), в котором стадия 1↔2 является общей. Соответственно константа равновесия K_{56} является мультипликативной, представляя собой произведение соответствующих констант равновесий стадий VI и VII, а потому раздельное определение последних в рамках данного упрощения невозможно.

Полагали, что в каждом цикле можно выделить лимитирующую стадию в соответствующей области потенциалов, кинетические закономерности которой и определяют форму парциальной анодной i, E -кривой. Резонно считать, что как и в растворе фонового электролита, с ростом E меняется природа лимитирующей стадии, а также природа частиц, участвующих в реакциях окисления в обоих ци-

клах. Рассмотрены наиболее вероятные кинетические ситуации:

Кинетический маршрут I. В области потенциалов максимумов $A1^{Gly} - A2^{Gly}$ в цикле **а** лимитирующей является стадия (2↔3), а в цикле **б** – стадия (5↔6). Общий анодный ток в этом случае должен складываться из парциальных токов анодного окисления анионов гидроксила i_{14} и глицина i_{17}^* :

$$i_{14} = 2Fk_{25} \times \left(\frac{K_{12}(k_{52} + k_{67}k_{71})}{k_{52}k_{67}k_{71}(1 + K_{21} + K_{14} + K_{71} + K_{14}K_{34} + K_{21}K_{52} + K_{67}K_{71})} \right) \quad (12)$$

$$i_{17} = 3Fk_{56} \times \left(\frac{K_{12}K_{25}}{(1 + K_{21} + K_{14} + K_{71} + K_{14}K_{34} + K_{21}K_{52} + K_{67}K_{71})} \right). \quad (13)$$

Кинетический маршрут II. В области максимума $A3^{Gly}$ в анодном процессе цикла **а** участвуют монорадикалы $\dot{O}H$, тогда как в цикле **б** происходит

* Несмотря на то, что стадия 1↔7 является адсорбционной, количество адсорбата определяется скоростью процесса электроокисления глицина и доокисления формиата.

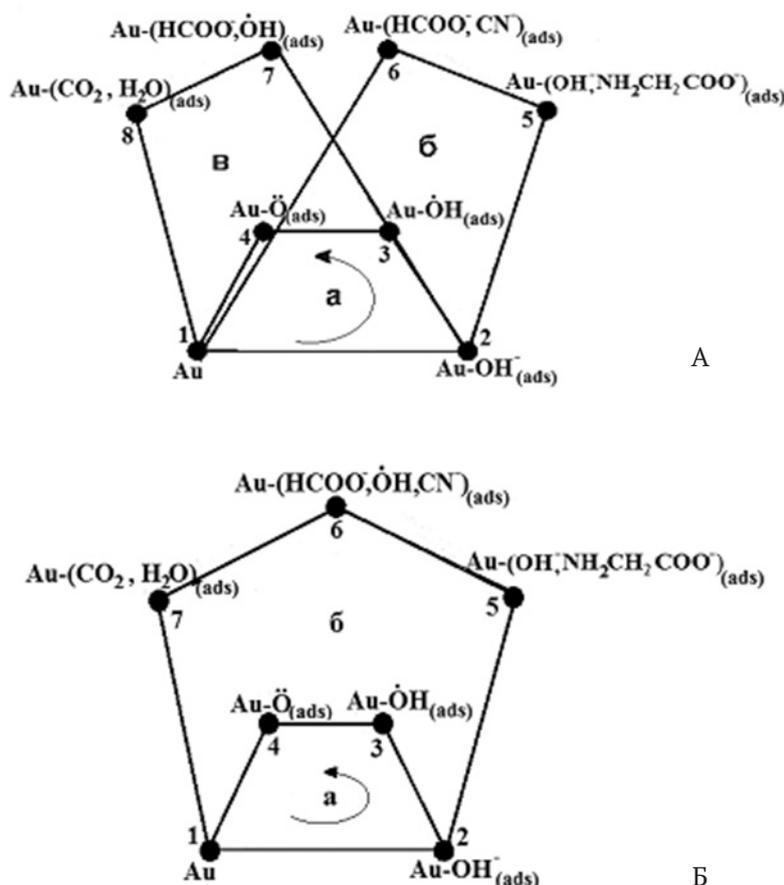


Рис. 4. Общий (А) и упрощенный (Б) кинетические графы сопряженных анодных процессов в системе $Au|Gly^-, OH^-, H_2O$ в области потенциалов анодных максимумов $A1^{Gly} - A3^{Gly}$

доокисление формиат-ионов. Если лимитирующими стадиями при этом будут (3 \rightleftharpoons 4) и (6 \rightleftharpoons 7), то:

$$i_{14} = 2Fk_{54} \times \left(\frac{K_{12}K_{25}}{k_{52}k_{65}k_{71}(1 + K_{21} + K_{41} + K_{71} + K_{21}K_{32} + K_{21}K_{52} + K_{21}K_{52}K_{65})} \right) \quad (14)$$

$$i_{17} = 3Fk_{67} \times \left(\frac{K_{12}K_{25}K_{56}(k_{41} + k_{32}k_{21})}{k_{52}k_{41}(1 + K_{21} + K_{41} + K_{71} + K_{21}K_{32} + K_{21}K_{52} + K_{21}K_{52}K_{65})} \right). \quad (15)$$

Кинетический маршрут III. Полагая, что природа лимитирующей стадии в цикле **б** не меняется с ростом анодного потенциала, т. е. общий ток складывается из парциальных токов окисления монарадикала $\dot{\text{O}}\text{H}$ и аниона глицина, лимитирующими могут быть процессы (3 \rightleftharpoons 4) и (5 \rightleftharpoons 6). При этом:

$$i_{14} = 2Fk_{54} \times \left[\frac{K_{25}(k_{52} + k_{67}k_{71})}{k_{52}k_{67}k_{71}(1 + K_{21} + K_{25} + K_{25} + K_{21}K_{17} + K_{21}K_{14} + K_{21}K_{17}K_{76})} \right] \quad (16)$$

$$i_{17} = 3Fk_{56} \times \left[\frac{K_{12}K_{25}(k_{41} + k_{32})}{k_{52}k_{41}(1 + K_{21} + K_{25} + K_{25} + K_{21}K_{17} + K_{21}K_{14} + K_{21}K_{17}K_{76})} \right]. \quad (17)$$

Поскольку стадии (2 \rightleftharpoons 5) и (1 \rightleftharpoons 7) являются адсорбционными, в качестве лимитирующих их не рассматривали.

Во всех случаях скорость соответствующего парциального процесса определяется скоростью его лимитирующей стадии, тем не менее уравнения (12)–(17) содержат константы, отвечающие процессам обоих циклов, что собственно и отражает эффект их взаимовлияния.

Для численного расчета парциальных токов необходимо знание комплексов соответствующих констант, значения которых определялись, как и ранее, перебором. Отправной точкой в определении значений k_{ij}^o , k_{ij}^o и K_{ij}^o для парциальных фоновых процессов использовались величины констант, приведенные в табл. 1. Процедуру перебора завершали при достижении значений комплексов констант, приводящих к согласованию потенциалов максимумов расчетной и экспериментальной вольтамперограммы.

Расчетные парциальные вольтамперограммы, полученные в предположении о реализации какой-либо из трех возможных кинетических ситуаций, представлены на рис. 5 (а–г).

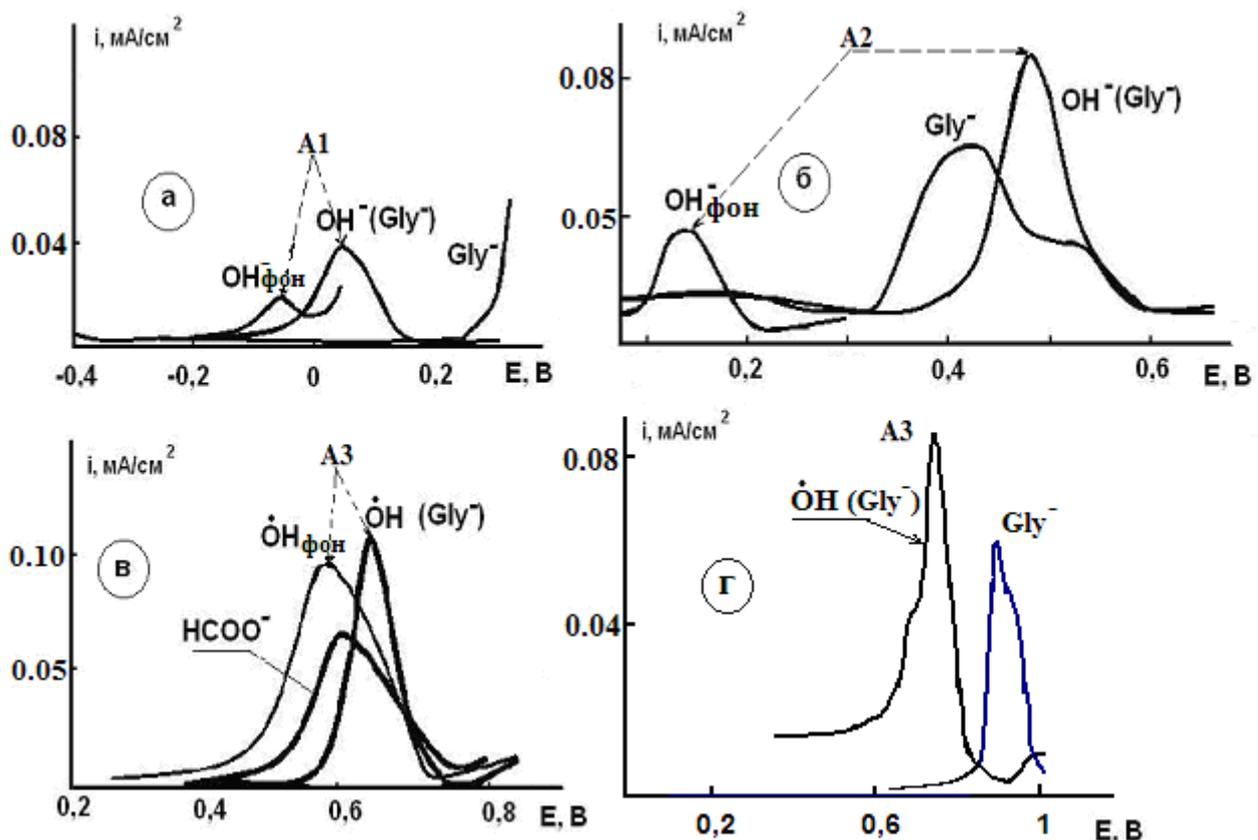


Рис. 5. Парциальные вольтамперограммы, рассчитанные в предположении, что реализуется I (а–б); II (в) или III вариант кинетической схемы (г)

В области потенциалов максимума A1 введение аниона глицина приводит к некоторому облагораживанию потенциала первого максимума на парциальной i, E -зависимости, отвечающей адсорбции OH^- с частичным переносом заряда (по сравнению с фоновым раствором), однако скорость электроокисления самого Gly^- в этой же области потенциалов пренебрежимо мала (рис. 5а).

Максимум A2 на парциальной кривой в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$, связанный с образованием OH , облагораживается гораздо более существенно по сравнению с аналогичным в растворе фона (рис. 5б). В данной области уже протекает и процесс электроокисления глицина, скорость которого максимальна при $E \approx 0.45$ В.

Анодный максимум A3 на парциальной i, E -зависимости, отвечающий электроокислению OH и образованию $\text{Au}-\text{O}$, в присутствии глицина также облагораживается, но в заметно меньшей степени (рис. 5в). Наряду с электроокислением глицина, здесь становится возможен и процесс доокисления формиат-ионов, достигающий максимальной скорости при $E \approx 0.60$ В.

Наконец, если предположить, что природа лимитирующей стадии для процессов с участием кислорода меняется, а для цикла б в любой области потенциалов лимитирующей является реакция электроокисления глицина ($5 \rightleftharpoons 6$), то реализуется кинетическая ситуация III. Соответствующие расчетные парциальные i, E -зависимости отражены на рис. 5г.

Характерно, что положение максимума на парциальной вольтамперограмме, отвечающей процессу $\text{OH} \rightarrow \text{O}$, остается при этом практически неизменным (рис. 5в и г). В то же время максимум на парциальной i, E -кривой окисления самого глицина сильно смещается в анодную область (рис. 5б и г), фактически попадая в область потенциалов анодного выделения кислорода. Последнее, однако, противоречит экспериментальным данным [10]. Таким образом, приходим к заключению, что в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ по мере роста анодного потенциала последовательно реализуются кинетические ситуации I и II, а значит, действительно имеет место изменение природы лимитирующих стадий.

Принципиально, что в любой из рассмотренных областей потенциалов скорости парциальных реакций окисления адсорбированных частиц OH^- и OH существенно выше, чем электроактивных органических частиц. С позиций формальной кинетики «параллельно» идущих реакций это означает, что в системе $\text{Au}|\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ кинетика электропревращения аниона глицина главным образом определяется кинетическими особенностями процесса электроокисления гидроксид-ионов.

Суммарная вольтамперограмма, полученная сложением парциальных i, E -характеристик процессов с участием OH^- и Gly^- , отражена на рис. 6. На врезке к рисунку представлен фрагмент для области потенциалов пика A3^{Gly} , найденный при

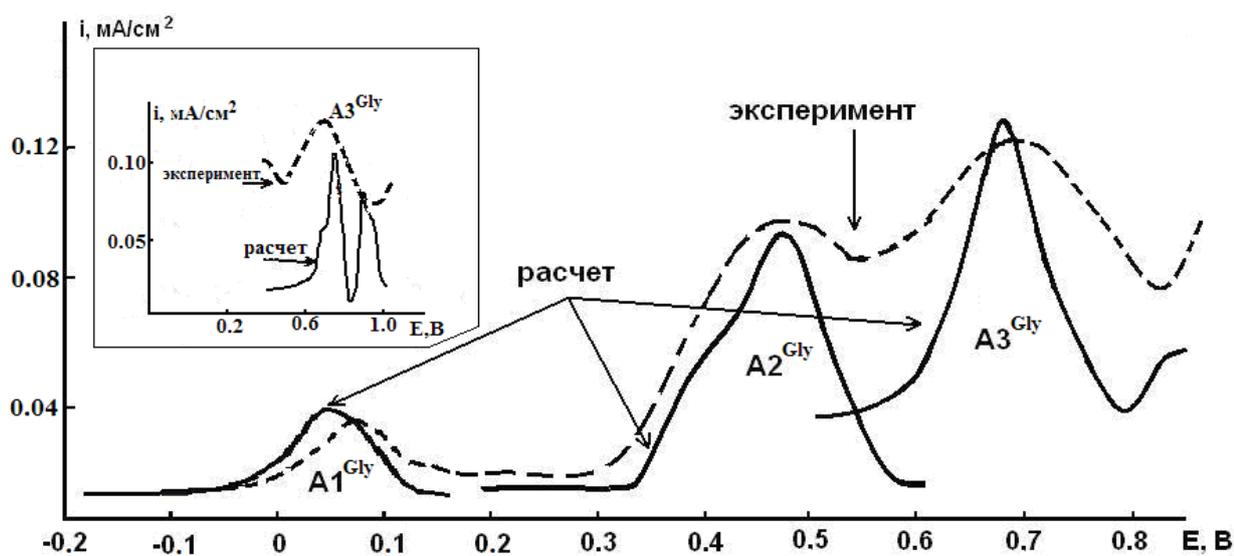


Рис. 6. Расчетная суммарная вольтамперограмма, полученная методом графо-кинетического анализа в предположении о реализации I и II варианта кинетической схемы; экспериментальная i, E -зависимость (пунктир). Врезка – фрагмент суммарной i, E -зависимости в области потенциалов максимума A3^{Gly} в предположении о реализации III варианта кинетической схемы анодного процесса окисления аниона Gly^-

допущении о реализации кинетической ситуации III. Несоответствие расчетной и опытной i, E -зависимости, как по положению максимума, так и по форме, еще раз подтверждает, что данный кинетический вариант окисления Gly не реализуется на практике.

В предположении о реализации I и II вариантов кинетической схемы положение максимумов на расчетной и экспериментальной вольтамперограммах практически совпадают между собой. Понятно, что в области потенциалов максимума $A1^{Gly}$ общая скорость процесса определяется только закономерностями электропревращения кислорода на золоте. В области максимума $A2^{Gly}$ вклад в общий ток анодного процесса вносит как реакция электроокисления OH^- -ионов, так и анионов глицина. Наконец, общий анодный процесс при потенциале $A3^{Gly}$ состоит уже из трех парциальных процессов: образования бирадикала кислорода, электроокисления формиат-иона, а также глицина, который в этой области окисляется хоть и с малой, но ненулевой скоростью.

Константы скоростей и равновесий процессов, протекающих в циклах а и б, рассчитанные из величин комплексов констант для парциальных реакций, представлены в табл. 2.

Анализ этих данных показывает, что значения формальных констант скоростей и констант равновесий электрохимических стадий $2 \leftrightarrow 3$ и $3 \leftrightarrow 4$ для реакций с совместным участием OH^- и Gly^- мало отличаются от аналогичных, полученных в системе $Au|OH^-, H_2O$, тогда как константы, характеризующие процесс адсорбции гидроксид-ионов заметно меняются в присутствии аниона глицина, что на наш взгляд, еще раз свидетельствует о «подчиненности» процессов электроокисления органических частиц кинетическим закономерностям анодных процессов с участием OH^- -ионов.

4. Выводы

1. Методом кинетических диаграмм проведен анализ анодных процессов в системе

$Au|Gly^-, OH^-, H_2O$ при ограниченном числе активных центров на поверхности золота. Подтверждено, что парциальные многостадийные реакции анодного окисления анионов глицина и гидроксила кинетически сопряжены.

2. Показано, что с ростом анодного потенциала природа лимитирующих стадий процессов как с участием частиц фона, так и органических частиц меняется. В противном случае, расчетные i, E -зависимости существенно отличаются от экспериментальных.

3. Формальные константы скоростей и равновесий электрохимических реакций с участием частиц фонового электролита, а также положение анодного максимума, связанного с образованием бирадикала кислорода, мало чувствительны к наличию в растворе Gly^- . При этом, скорости парциальных реакций окисления адсорбированных частиц OH^- и OH существенно выше, чем органических анионов (Gly^- и $HCOO^-$). Это свидетельствует, что в системе $Au|Gly^-, OH^-, H_2O$ кинетика процессов электроокисления Gly^- определяется кинетическими особенностями реакций электроокисления гидроксид-ионов.

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. Гольдштейн Б. Н., Волькенштейн М. В. Исследование нестационарных сложных мономолекулярных реакций методом графов. *ДАН СССР*. 1968;178: 386-388.
2. Гольдштейн Б. Н., Магаршак Д. Б., Волькенштейн М. В. Анализ моноsubstrатных ферментных реакций методом графов. *ДАН СССР*. 1970;191: 1172–1174.

Таблица 2. Значения констант скоростей и констант равновесий парциальных реакций, протекающих в системе $Au|Gly^-, OH^-, H_2O$

Константа	Ребро графа							
	1↔2	2↔3	3↔4	4↔1	2↔5	5↔6	6↔7	7↔1
k_{ij}^0, c^{-1}	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$6.5 \cdot 10^{-1}$	$4.6 \cdot 10^{-22}$	$1.6 \cdot 10^4$	$6.0 \cdot 10^{-9}$	$6.0 \cdot 10^{-9}$	$9.0 \cdot 10^{-5}$
k_{ji}^0, c^{-1}	$4.2 \cdot 10^{-6}$	$9.7 \cdot 10^9$	$4.4 \cdot 10^{21}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^4$
K_{ij}^0	$5.8 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^{-19}$	$1.5 \cdot 10^{-22}$	$2.2 \cdot 10^{-18}$	$1.6 \cdot 10^6$	$8.3 \cdot 10^{-6}$	$8.5 \cdot 10^{-4}$	$6.9 \cdot 10^{-7}$

3. Гольдштейн Б. Н., Волькенштейн М. В. Простые кинетические модели, объясняющие критические явления в ферментативных реакциях с изомеризацией фермента и субстрата графов. *ДАН СССР*. 1988;22: 1381–1392.
4. Гольдштейн Б. Н., Шевелев Е. А., Волькенштейн М. В. Анализ устойчивости ферментных систем с обратными связями графическим методом графов. *ДАН СССР*. 1983;273: 486–488.
5. Zhen C.-H., Sun S.-G., Fan C.-J., Chen S.-P., Mao B.-W., Fan Y.-J. In situ FTIRS and EQCM studies of glycine adsorption and oxidation on Au (111) electrode in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2004;49(8): 1249–1255. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.09.048>
6. Zhen Ch.-H. Adsorption and oxidation of glycine on Au film electrodes in alkaline solutions. *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2003;19: 60–64. <https://doi.org/10.3866/pku.whxb20030114>
7. Beltowska-Brzezinka M., Uczak T., Holze R. Electrocatalytic oxidation of mono- and polyhydric alcohols on gold and platinum. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1997;27: 999–1011. <https://doi.org/10.1023/a:1018422206817>
8. Štrbac S., Hamelin A., Adžić R. R. Electrochemical indication of surface reconstruction of (100), (311) and (111) gold faces in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1993;362: 47–53. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80005-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80005-3)
9. Chang S. C., Ho Y., Weaver M. J. Applications of real-time FTIR spectroscopy to the elucidation of complex electroorganic pathways: electrooxidation of ethylene glycol on gold, platinum, and nickel in alkaline solution. *Journal of the American Chemical Society*. 1991;113(25): 9506–9513. <https://doi.org/10.1021/ja00025a014>
10. Кращенко Т. Г., Введенский А. В., Бобринская Е. В., Кулешова Н. Е. Кинетика электрохимического окисления аниона глицина на поликристаллическом золотом электроде. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014;16(1): 42–49. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21490889>
11. Beltramo G. L., Shubina T. E., Koper M. T. M. Oxidation of formic acid and carbon monoxide on gold electrodes studied by surface-enhanced Raman spectroscopy and DFT. *ChemPhysChem*. 2005;6: 2597–2606. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500198>
12. Martins M. E., Córdova O. R., Arvia A. J. The potentiodynamic electroformation and electroreduction of the O-containing layer on gold in alkaline solutions. *Electrochim. Acta*. 1981;26: 1547–1554. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85127-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85127-4)
13. Bruckenstein S., Shay M. An in situ weighing study of the mechanism for the formation of the adsorbed oxygen monolayer at gold electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1985;188: 131–136. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(85\)80057-7](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(85)80057-7)
14. Burke L. D., Cunnane V. J., Lee B. H. Unusual postmonolayer oxide behavior of gold electrodes in base. *Journal of The Electrochemical Society*. 1992;139: 399–406. <https://doi.org/10.1149/1.2069230>
15. Vitus C. M., Davenport A. J. In situ scanning tunneling microscopy studies of the formation and reduction of a gold oxide monolayer on Au(111). *Journal of The Electrochemical Society*. 1994;1413(5): 1291–1298. <https://doi.org/10.1149/1.2054912>
16. Гольдштейн М. Д., Залкинд Ц. И., Веселовский В. И. Электрохимическая адсорбция кислорода на золотом электроде в растворах хлорной и серной кислот. *Электрохимия*. 1973;9(5): 699–702.
17. Chen A., Lipkowski J. Electrochemical and spectroscopic studies of hydroxide adsorption at the Au(111) electrode. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1999;103: 682–691. <https://doi.org/10.1021/jp9836372>
18. Феттер К. *Электрохимическая кинетика*. М.: Химия; 1967. 856 с.
19. Tremiliosi-Filho G., Gonzalez E. R., Motheo A. J., Belgsir E. M., Léger J.-M., Lamy C. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998;444: 31–39. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00536-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00536-6)
20. Нечаев И. В., Введенский А. В. Квантовое-химическое моделирование адсорбции гидроксид-аниона на металлах IV группы из водных растворов. *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2009;45(4): 358–365. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12601182>
21. Patrio E. M., Olivera P. P., Sellers H. The nature of chemisorbed hydroxyl radicals. *Surface Science*. 1994;306: 447–458. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90085-x](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90085-x)
22. Alonso C., Gonzalez-Velasco J. Study of the electrooxidation of 1,3-propanediol on a gold electrode in basic medium. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1988;18: 538–545. <https://doi.org/10.1007/bf01022248>
23. Сафронов А. Ю., Кристинсен П. А. ИК-спектроскопические характеристики поверхности золотого электрода в растворах с различным pH. *Электрохимия*. 1990;26(7): 869–873.
24. Kirk D. W., Foulkes F. R., Graydon W. F. The electrochemical formation of Au(I) hydroxide on gold in aqueous potassium hydroxide. *Journal of The Electrochemical Society*. 1980;127(10): 1069–1076. <https://doi.org/10.1149/1.2129819>
25. Icenhower D. E., Urbach H. B., Harrison J. H. Use of the potential-step method to measure surface oxides. *Journal of The Electrochemical Society*. 1970;117(12): 1500–1506. <https://doi.org/10.1149/1.2407359>

26. Štrbac S., Adžić R. R. The influence of OH chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996;403: 169–181. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04389-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04389-6)

27. Burke L. D. Scope for new applications for gold arising from the electrocatalytic behaviour of its metastable surface states. *Gold Bulletin*. 2004;37(1-2): 125–135. <https://doi.org/10.1007/bf03215520>

28. Dobberpuhl D. A., Johnson D. C. Pulsed electrochemical detection at ring of a ring-disk electrode applied to a study of amine adsorption at gold electrodes. *Analytical Chemistry*. 1995;67: 1254–1258. <https://doi.org/10.1021/ac00103a017>

29. Xiao Sun S.-G., Yao J.-L., Wu Q.-H., Tian Z.-Q. Surface-enhanced Raman spectroscopic studies of dissociative adsorption of amino acids on platinum and gold electrodes in alkaline solutions. *Langmuir*. 2002;18: 6274–6279. <https://doi.org/10.1021/la025817f>

30. Burke L.D., Nugent P.F. The electrochemistry of gold: II the electrocatalytic behaviour of the metal in aqueous media. *Gold Bull.* 1998;31: 39–49. <https://doi.org/10.1007/bf03214760>

31. Brown D. H., Smith W. E., Fox P., Sturrock R. D. The reactions of gold (0) with amino acids and the significance of these reactions in the biochemistry of gold. *Inorganica Chimica Acta*. 1982;(67): 27–30. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)85035-5](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)85035-5)

32. Сухотин А. М. *Справочник по электрохимии*. М.: Химия, 1981. 487.

Информация об авторах

Зарцын Илья Давидович, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

zar-vrn@mail.ru

Введенский Александр Викторович, д. х. н., профессор, профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-003-2210-5543>

alvved@chem.vsu.ru

Бобринская Елена Валерьевна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7123-4224>

elena173.68@mail.ru

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>

ok@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 10.04.2023; одобрена после рецензирования 19.04.2023; принята к публикации 15.06.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.52, 546.562, 539.26, 544.225.22

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11939>**Структурные, оптические и фотокаталитические свойства дисперсий CuS, легированных Mn²⁺ и Ni²⁺**Л. Н. Маскаева^{1,2✉}, М. А. Лысанова¹, О. А. Липина³, В. И. Воронин⁴, Е. А. Кравцов⁴,
А. В. Поздин¹, В. Ф. Марков^{1,2}¹ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»,
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Российская Федерация²ФГАОУ ВО «Уральский институт Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации
по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий»
ул. Мира, 22, Екатеринбург 620022, Российская Федерация³ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»,
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург 620041, Российская Федерация⁴ФГБУН «Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук»
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург 620108, Российская Федерация**Аннотация**

Расчетом ионных равновесий в системе «CuCl₂ (Mn²⁺, Ni²⁺) – NaCH₃COO – N₂H₄CS» определены концентрационные области образования сульфида меди CuS как нелегированного, так и легированного переходными металлами (Mn, Ni). Химическим осаждением на подложках из матированного стекла получены легированные марганцем либо никелем порошки и тонкопленочные слои CuS(Mn) и CuS(Ni) толщиной 170–200 нм. Рентгеновской дифракцией установлено образование дисперсий на основе CuS по типу гексагональной структуры ковелина (пр. гр. *R₃mmc*). Ширина запрещенной зоны E_g пленки CuS (2.08 эВ) увеличивается до 2.37 и 2.49 эВ при легировании никелем и марганцем. Показано, что оптимальными фотокаталитическими свойствами в видимой области спектра обладают порошки CuS(Ni). Установлено увеличение степени фоторазложения органического красителя метиленовый синий в щелочной среде.

Ключевые слова: химическое осаждение, сульфид меди, тонкие пленки, порошки, легирование, марганец, никель, метиленовый синий, фотокаталитическое разложение

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение # 075-15-2022-1118 от 29 июня 2022). Исследование оптических свойств проведены в Институте химии твердого тела УрО РАН (тема 124020600024-5), рентгеноструктурный анализ выполнен в Институте физики металлов УрО РАН.

Для цитирования: Маскаева Л. Н., Лысанова М. А., Липина О. А., Воронин В. И., Кравцов Е. А., Поздин А. В., Марков В. Ф. Структурные, оптические и фотокаталитические свойства дисперсий CuS, легированных Mn²⁺ и Ni²⁺. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 265–279. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11939>

For citation: Maskaeva L. N., Lysanova M. A., Lipina O. A., Voronin V. I., Kravtsov E. A., Pozdin A. V., Markov V. F. Structural, optical, and photocatalytic properties of dispersions of CuS doped with Mn²⁺ and Ni²⁺. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;25(2): 265–279. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11939>

✉ Маскаева Лариса Николаевна, e-mail: larisamaskaeva@yandex.ru

© Маскаева Л. Н., Лысанова М. А., Липина О. А., Воронин В. И., Кравцов Е. А., Поздин А. В., Марков В. Ф., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время особую актуальность приобрела проблема очистки водной среды в связи с возрастающим вредным воздействием на живые организмы продуктов нефтеперерабатывающих заводов, химических предприятий, специализирующихся на окрашивании тканей, обработке кожи, а также предприятий по производству синтетических смол, пестицидов, агрохимикатов, лекарственных препаратов и т. д. Образующееся в результате промышленных процессов токсичные органические соединения накапливаются в сточных водах и оказывают канцерогенное, тератогенное и мутагенное действие на организм человека [1].

Эффективным и экономичным способом разложения органических соединений до безвредных конечных продуктов (H_2O , CO_2) являются процессы фотокатализа и фотоэлектрокатализа, протекающие при воздействии излучения ультрафиолетового или видимого диапазона спектра в присутствии веществ-катализаторов. В обзоре [2] обобщены и проанализированы исследования, посвященные использованию в качестве катализаторов неорганических полупроводников (оксидов и халькогенидов металлов), благодаря которым можно осуществлять разложение большого числа органических соединений. Проведенный анализ достижений и возникающих проблем при использовании различных фотокаталитических материалов позволил авторам работы сформулировать основные требования, предъявляемые к гетерогенным фотокатализаторам, среди которых относительно высокая эффективность адсорбции видимого света, способствующая образованию электрон-дырочных пар и препятствующая процессам объемной рекомбинации, а также химическая устойчивость материалов и низкая стоимость их получения.

Одним из наиболее интенсивно изучаемых в течение нескольких десятилетий полупроводниковых оксидных фотокатализаторов является диоксид титана TiO_2 ($E_g = 3.2$ эВ). Данный материал обладает высокой фотокаталитической активностью, химической стабильностью, долговечностью, наряду с относительно низкой стоимостью [3]. Однако фотокаталитическая активность этого оксида проявляется, как правило, при использовании ультрафиолетового излучения, доля которого в солнечном спектре составляет ~8%. Согласно литературным данным, актуальным на сегодняшний день является создание эффективных фотокатализаторов с шириной за-

прещенной зоны менее 3.2 эВ, активных в видимой области спектра, в связи с чем всё большее внимание исследователей уделяется материалам на основе халькогенидов переходных металлов, а также некоторых других неорганических полупроводников, обладающих уникальными оптическими, электрическими, фотоэлектрическими и каталитическими свойствами. Для оценки их фотокаталитических характеристик изучают процесс фотолиза контролируемых количеств известных органических красителей, таких как метиленовый синий (МС) [4], родамин-В [5] и метиловый оранжевый (МО) [6].

Из множества соединений на основе халькогенидов металлов наиболее перспективным является нетоксичный моносulfид меди CuS, полупроводник *p*-типа с шириной запрещенной зоны 1.2–2.4 эВ [7, 8]. Эффективное разделение фотовозбужденных носителей заряда в sulfиде меди (II) обусловлено его структурными свойствами, в частности, наличием вакансионных дефектов [9], а характерное для них расположение электронных зон с соответствующими окислительно-восстановительными потенциалами способствует генерации фотоактивных центров (радикалов $\cdot OH$ и $\cdot O^{2-}$), обеспечивая деградацию токсичных органических соединений при освещении видимым светом [10].

Поиск новых фотокатализаторов, позволяющих осуществлять эффективное разложение органических соединений при воздействии видимого излучения, мотивировал исследователей к получению CuS в наносостоянии, в частности, в форме многоуровневых полых наносфер [11], пористых суперструктур [12], наночастиц [13], нанопроволок [14], наностержней [15], нановолокон [16], нанопластинок [17, 18], наночеток [19] и иерархических трубчатых структур [20]. Среди упомянутых публикаций хотелось бы выделить работу, в которой сообщается о контролируемом синтезе пористых суперструктур CuS и их применении для каталитического разложения органических красителей в отсутствие света путем окисления гидроксидных радикалов, образующихся при разложении H_2O_2 в каталитической реакции [12]. Согласно опубликованным данным, использование CuS в нанодисперсном состоянии для фотокаталитической очистки водных сред от органических соединений является перспективным, однако для эффективного фотокатализа в видимом свете поверхность sulfида меди должна быть модифицирована.

Как известно, внедрение посторонних ионов-примесей изменяет координационное окружение иона металла-хозяина в решетке сульфида металла, модифицируя электронную зонную структуру соединения за счет появления локализованных электронных уровней энергии в запрещенной зоне. Поэтому, несмотря на возможность успешного применения в процессах фоторазложения недопированного сульфида меди, исследователи осуществляют его легирование ионами переходных металлов, таких как Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} [21,22]. Так, Sreelekha et al. [23] сообщают о получении наночастиц сульфида меди, легированных кобальтом, эффективность фотокаталитического действия с участием которых оказалась в 1.3 раз выше по сравнению с наночастицами чистого сульфида меди в тех же условиях. Авторы объясняют увеличение эффективности CuS(Co) изменением электронной структуры соединения, приводящему к более медленной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда. Теми же авторами были синтезированы наночастицы сульфида меди, легированные железом [24] и никелем [25]. Наибольшую эффективность продемонстрировали структуры, содержащие 3 ат. % Fe и 3 ат. % Ni, в присутствии которых эффективность фоторазложения родамина под воздействием видимого света составила 98.53 и 98.46 % соответственно. Для обеих систем эффективность катализаторов существенно возросла по сравнению с недопированным сульфидом меди. На улучшение фотокаталитических свойств сульфида меди в результате легирования, по мнению авторов, влияет как изменение электронной структуры, так и увеличение количества каталитически активных центров на поверхности полупроводника.

Для получения наноструктур на основе сульфида меди используются многочисленные методы синтеза, включающие химическое осаждение с использованием водных растворов сульфида натрия Na_2S либо сероводорода H_2S [26], метод SILAR [27], гидротермальный [28], твердофазный [29] и сонохимический синтез [30].

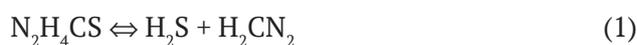
От способа получения в значительной степени зависят морфологические особенности и кристаллическая структура фотокатализаторов, что в конечном итоге определяет физические и химические способности к фоторазложению. Особого внимания заслуживает метод химического осаждения из водных сред (CBD), отличающийся технологической простотой, минимальным энергопотреблением, относительно низкой тем-

пературой проведения процесса, а также гибкостью управления им, обеспечивая широкие возможности варьирования состава, функциональных свойств при получении сульфида металла как в тонкопленочном, так и порошкообразном состояниях [31]. Важным преимуществом описываемого метода является возможность прогнозирования условий химического синтеза как бинарных, так и тройных соединений с использованием расчетных методик, приведенных в работе [31].

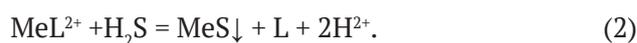
Настоящая работа посвящена разработке условий гидрохимического синтеза пленок и порошков CuS(Ni) и CuS(Mn) в реакционных системах различного состава, исследованию их состава, структуры, оптических и фотокаталитических свойств на примере красителя метиленового синего (МС).

2. Термодинамическая оценка условий образования твердых фаз сульфидов и гидроксидов меди (II), марганца и никеля

Процесс получения твердой фазы сульфида металла гидрохимическим осаждением представляет совокупность сложных межмолекулярных взаимодействий в объеме системы, включающей гидролитическое разложение тиомочевин с образованием сероводородной кислоты H_2S и цианамиды H_2CN_2 :



и последующим образованием сульфида металла



Анализ ионных равновесий с целью поиска условий образования сульфидов меди, марганца, никеля и их гидроксидов проводили в реакционных системах « $CuCl_2 - CH_3COONa - CH_3COOH - N_2H_4CS$ », « $CuCl_2 - MnCl_2 - CH_3COONa - N_2H_4CS$ » и « $CuCl_2 - NiSO_4 - CH_3COONa - N_2H_4CS$ » при 298 К. В первом приближении в качестве критерия образования сульфида металла MeS в разбавленных растворах было использовано следующее равенство:

$$PI_{MeS} = PR_{MeS}, \quad (3)$$

где PI_{MeS} – ионное произведение сульфида металла; PR_{MeS} – произведение растворимости твердой фазы MeS.

Долю незакомплексованных активных ионов металла Me^{n+} , способных вступать в химическую реакцию с S^{2-} , определяли из выражения:

$$\alpha_{Me^{2+}} = \frac{[Me^{2+}]}{C_{Me^{2+}}} = \frac{1}{1 + \frac{[L_1]}{k_1} + \frac{[L_{1,2}]^2}{k_{1,2}} + \dots + \frac{[L_{1,2,\dots,n}]^n}{k_{1,2,\dots,n}}}, \quad (4)$$

где $C_{Me^{2+}}$ – суммарная аналитическая концентрация соли металла в растворе; $L_1, L_{1,2}, L_{1,2,\dots,n}$ – концентрация лиганда; $k_1, k_{1,2}, k_{1,2,\dots,n}$ – константы нестойкости различных комплексных форм металла.

Используя справочные значения термодинамических констант устойчивости комплексных ионов $Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$ был проведен анализ ионных равновесий во всех приведенных выше системах. На рис. 1 приведены графические зависимости долевых концентраций комплексных форм ионов меди (а), марганца (б) и никеля (в) от величины pH. Пунктирной линией отмечена величина pH химического осаждения обсуждаемых сульфидов металлов.

Для определения минимальной концентрации соли металла C_H , при которой будет происходить образование твердой фазы MeS с учетом зародышей критического размера в исследуемых системах, использовали выражение [31]:

$$pC_H = pPP_{MeS} - p\alpha_{Me^{2+}} - \left(p k_{H_2S} - 2pH + 0.5pK_C + +0.5p[N_2H_4CS]_H + 0.5p\frac{\beta_n}{\beta_s} \right) - \frac{0.86\sigma V_M}{RT r_{kp}}, \quad (5)$$

где p – показатель (отрицательный логарифм); pPP_{MeS} – показатель произведения растворимости ($pPP_{CuS} = 35.2, pPP_{MnS} = 12.6, pPP_{NiS} = 20.45$) [32]; $\alpha_{Me^{2+}}$ – долевая концентрация свободных ионов металла; $k_{H_2S}, k_{H_2CN_2}$ – константы ионизации сероводорода H_2S (19.88) [32] и циана-

мида H_2CN_2 (21.52) [32]; K_C – константа гидролитического разложения тиомочевин, $pK_C = 22.48$, [31]; $[N_2H_4CS]_H$ – начальная концентрация тиомочевин; величины β_n и β_s определяли из выражений $\beta_s = [H_3O^+]^3 + k_{HS^-}[H_3O^+] + k_{H_2S}$, $\beta_n = [H_3O^+]^2 + k_{HCN_2}[H_3O^+] + k_{H_2CN_2}$ [31]; σ – удельная поверхностная энергия сульфида металла (поверхностное натяжение) принималась равной 1.0 Дж/м^2 [31]; V_M – мольный объем сульфида металла ($V_{M(CuS)} = 3.19 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$, $V_{M(MnS)} = 2.18 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$, $V_{M(NiS)} = 1.68 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$); r_{kp} – радиус зародыша критического размера принимался равным $3.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ [31]; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Помимо основной реакции образования MeS при химическом осаждении в щелочной среде протекают побочные реакции образования, в частности, гидроксидов металлов. Расчет условий их образования был проведен по уравнению [31]:

$$pC_H = pPP_{Me(OH)_2} - p\alpha_{Me^{2+}} - 2pK_W + 2pH, \quad (6)$$

где C_H – минимальная концентрация соли металла, необходимая для образования твердой фазы гидроксида металла ($Cu(OH)_2, Mn(OH)_2, Ni(OH)_2$), показатели произведений растворимости которых соответственно равны $pPP_{Cu(OH)_2} = 19.66, pPP_{Mn(OH)_2} = 12.72, pPP_{Ni(OH)_2} = 17.19$; K_W – ионное произведение воды [32].

Результаты расчетов областей образования сульфидов и гидроксидов меди, марганца и никеля в виде графических зависимостей в координатах «показатель начальной концентрации соли металла pC_H – pH раствора – концентрация тиомочевин $[N_2H_4CS]$ » приведены на рис. 2.

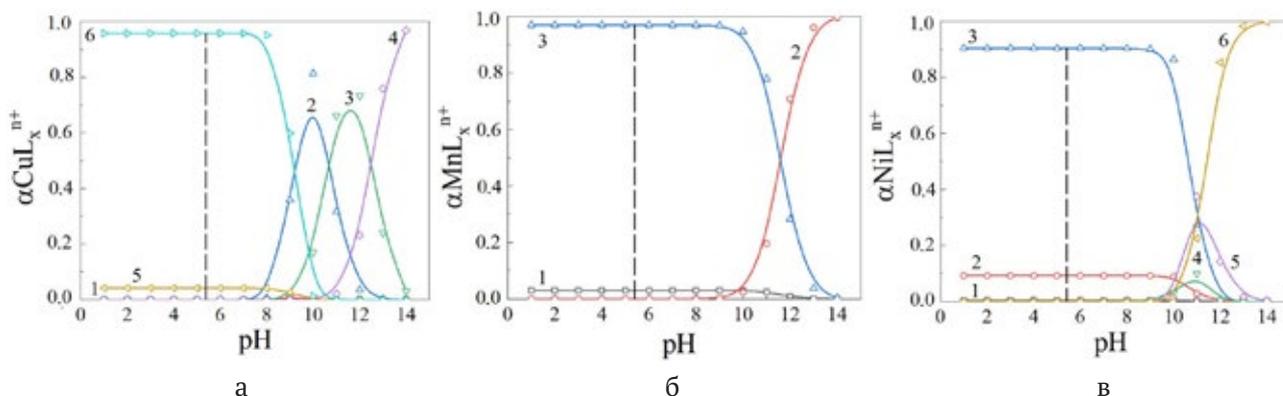


Рис. 1. Диаграммы ионных равновесий в системах (а) « $CuCl_2 - CH_3COONa - N_2H_4CS$ »: $CuOH^+(1), Cu(OH)_2(2), Cu(OH)_3^-(3), Cu(OH)_4^{2-}(4), CuCH_3COO^+(5), Cu(CH_3COO)_2(6)$; (б) « $MnCl_2 - CH_3COONa - N_2H_4CS$ »: $Mn^{2+}(1), MnOH^+(2), MnCH_3COO^+(3)$; (в) « $NiSO_4 - CH_3COONa - N_2H_4CS$ »: $Ni^{2+}(1), NiCH_3COO^+(2), Ni(CH_3COO)_2(3), NiOH^+(4), Ni(OH)_2(5), Ni(OH)_3^-(6)$

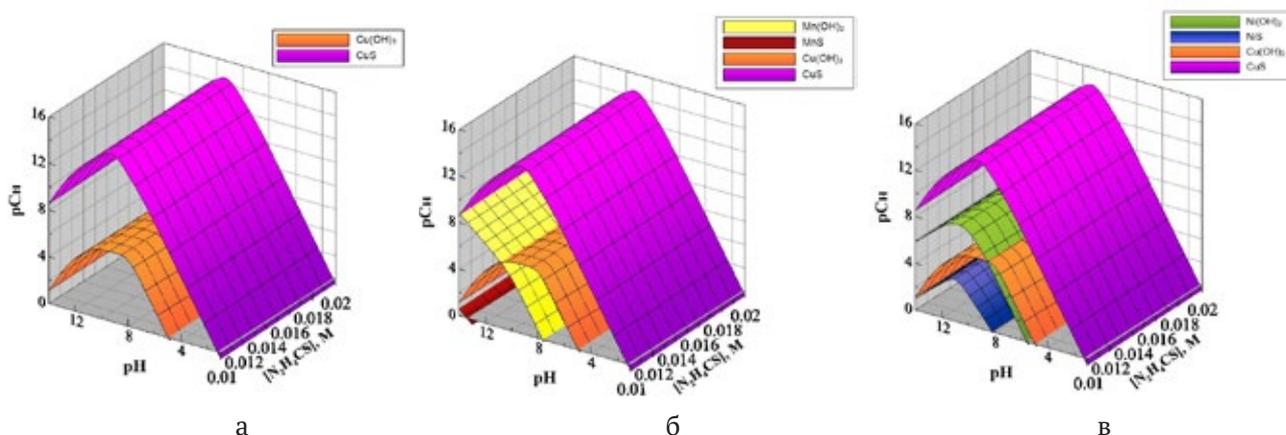


Рис. 2. Граничные условия образования труднорастворимых фаз CuS, MnS, NiS, Cu(OH)₂, Mn(OH)₂, Ni(OH)₂ в системах «CuCl₂ – CH₃COONa – N₂H₄CS» (а), «CuCl₂ – MnCl₂ – CH₃COONa – N₂H₄CS» (б) и «CuCl₂ – NiSO₄ – CH₃COONa – N₂H₄CS» (в) в зависимости от pH среды и концентрации халькогенизатора. Расчеты проведены при [NaAc] = 2 М и T = 298 К

Концентрационные плоскости соответствуют началу образования CuS (сиреневая), MnS (красная), NiS (синяя), Cu(OH)₂ (оранжевая), Mn(OH)₂ (желтая), Ni(OH)₂ (зеленая).

Как видно из рис. 2, во всех трех случаях осаждение начинается с образования твердой фазы сульфида меди. Между концентрационными плоскостями, отвечающими CuS и Cu(OH)₂ во всем диапазоне pH, образуется твердая фаза сульфида меди, не содержащая примеси гидроксида меди (а). В области pH, ограниченной концентрационными поверхностями CuS, Cu(OH)₂ и Mn(OH)₂ (б) либо CuS, Cu(OH)₂ и Ni(OH)₂ (в) существует вероятность образования лишь сульфида меди. Совместное осаждение сульфидов CuS и MnS (б) либо CuS и NiS (в) с большим содержанием примесных фаз гидроксидов этих металлов возможно в диапазоне pH: 13.5–14.0 и 8.0–14.0 соответственно. Необходимо учесть, что термодинамическая оценка проведена при стандартной температуре (298 К), поэтому можно полагать, что повышение температуры химического осаждения может повлиять на область осаждения обсуждаемых соединений. Поэтому предварительными экспериментами был определен температурный режим синтеза и исходные концентрации всех реактантов, а также было показано, что наиболее перспективной областью формирования пленок сульфида меди, легированных марганцем либо никелем, является слабощелочная область (pH = 5–6).

3. Экспериментальная часть

Гидрохимическое осаждение пленок CuS на подложках и порошков в объеме реактора про-

водили из реакционной смеси, содержащей 0.03 М CuCl₂, 0.012 М тиомочевину N₂H₄CS, а также 2.0 М NaCH₃COO, обеспечивающего лигандный фон. Для получения легированных дисперсий CuS(Mn) и CuS(Ni) в реактор дополнительно вводили 0.005 М MnCl₂ или NiSO₄. Процесс осаждения пленок осуществляли на предварительно обезжиренные подложки из матированного кварца в течение 120 минут при 353 К в термостате ТС–ТБ–10, обеспечивающем точность поддержания температуры ± 0.1°.

Для исследования морфологии и элементного состава пленок использовали сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 4 LMS с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDS) Oxford Xplore EDS – AZtecOne. Для определения размера частиц, формирующих пленки и порошки, использовали программу Measure с применением в качестве графического редактора программы Grapher и Origin.

Толщину полученных пленок определяли с помощью интерференционного микроскопа Линника МИИ-4М с погрешностью 10 %.

Фазовый и структурный анализ синтезированных тонких пленок и порошков проводили методом рентгеновской дифракции на двух дифрактометрах: Rigaku MiniFlex600 (Rigaku, Япония) с медным анодом CuK_α (порошковые образцы) и Empyrean Series 2 (PANalytical) с кобальтовым анодом CoK_α (пленки). Для получения информации о кристаллической структуре тонких пленок использован метод скользящих рентгеновских лучей под углом 5°. Описание экспериментальных рентгенограмм проводи-

ли с использованием полнопрофильного анализа Ритвельда [33], реализованного в программе FullProf Suite [34].

Спектры светопропускания пленок CuS, CuS(Mn) и CuS(Ni), осажденных на подложки из матированного стекла, были сняты на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония). Прибор обладает двулучевой оптической схемой, оснащен галогеновым (видимая и ближняя ИК-области) и дейтериевым (ультрафиолетовая область) источниками света. Съёмку проводили стандартным методом в УФ, видимом и ИК диапазонах с шагом сканирования 1 нм.

Исследование адсорбционной и фотокаталитической активности синтезированных пленок и порошков выполнено на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ. Для регистрации оптической плотности исследуемых растворов предварительно построена экспериментальная зависимость оптической плотности водных растворов от концентрации красителя метиленового синего в диапазоне концентраций от 10^{-7} до 10^{-4} М.

Для оценки фотокаталитических свойств тонкую пленку размером (3.0×2.4) см² либо навеску порошка массой 0.012 г исследуемых сульфидов металлов помещали в раствор красителя метиленовый синий объемом 10 мл и концентрацией 10^{-5} М и подвергали воздействию видимого света в течение 4 часов и 15 минут соответственно при постоянном перемешивании. Через определенные промежутки (1 час для пленки и 5 минут для порошка) анализировали оптическую плотность растворов. В качестве источника излучения использовали лампу накаливания мощностью 60 Вт.

Известно, что pH раствора играет важную роль в фоторазрушении красителей, поскольку влияет на образование гидроксильных радикалов [35]. Поэтому в настоящей работе исследована эффективность влияния водородного показателя раствора красителя МС на соотношение вклада адсорбционной и фотокаталитической составляющих при его деколоризации в диапазоне pH от 6.0 до 9.5. Исследования проводили следующим образом. Навески порошка массой 0.012 г в течение 30 минут выдерживали в растворе щелочи с известным значением pH при постоянном перемешивании, после чего помещали в раствор МС объемом 20 мл и концентрацией 10^{-4} М выдерживали 30 минут при постоянном перемешивании параллельно: в полной темноте и под действием облучения. Степень обесцвечивания красителя в экспери-

ментах, проведенных в полной темноте, считали результатом только адсорбции красителя на поверхности порошка. Степень фотокаталитического разложения молекул метиленового синего приняли равной разнице между степенью обесцвечивания красителя под воздействием облучения и степенью обесцвечивания красителя в темноте. Степень обесцвечивания красителя рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где C_0 – исходная концентрация красителя, М; C – концентрация красителя после выдержки с катализатором.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Морфология и элементный состав

Объектами исследования являются тонкие пленки толщиной 170–200 нм с хорошей адгезией к подложке и порошки сульфида меди и CuS, легированного марганцем и никелем, т. е. CuS(Mn) и CuS(Ni), электронно-микроскопические изображения которых с гистограммами распределения частиц по размерам показаны на рис. 3 и 4. Наблюдается четкое одномодальное распределение частиц по размерам как в пленках, так и в порошках. Тонкопленочный слой CuS состоит из глобульных зерен и обладает наиболее однородной микроструктурой, легирование солями марганца и никеля сопровождается формированием серповидных зерен, причем размерный диапазон зерен находится в интервале от 40 до 200 нм, однако количество частиц нанодиапазона, формирующих пленки CuS, CuS(Mn) и CuS(Ni), растет от 27 к 50 и далее к 56 % соответственно.

Исследование микроструктуры порошков сульфида меди и легированных переходными металлами CuS(Mn) и CuS(Ni) показало, что они состоят из сферических зерен с содержанием ~ 30, 46 и 61 % наночастиц. При этом видно, что последние являются агломератами наночастиц меньшего размера.

Результатами элементного анализа установлено, что по химическому составу пленки и порошки практически состоят из меди (46.30–47.99 ат. %) и серы (43.80–53.35 ат. %). Полученное соотношение между содержанием металла и халькогена в исследуемых соединениях позволяет сделать вывод об образовании сульфида двухвалентной меди. Обнаруженное содержание марганца и никеля, вошедших в их состав, соответственно составило 0.13 и 0.15 ат. %.

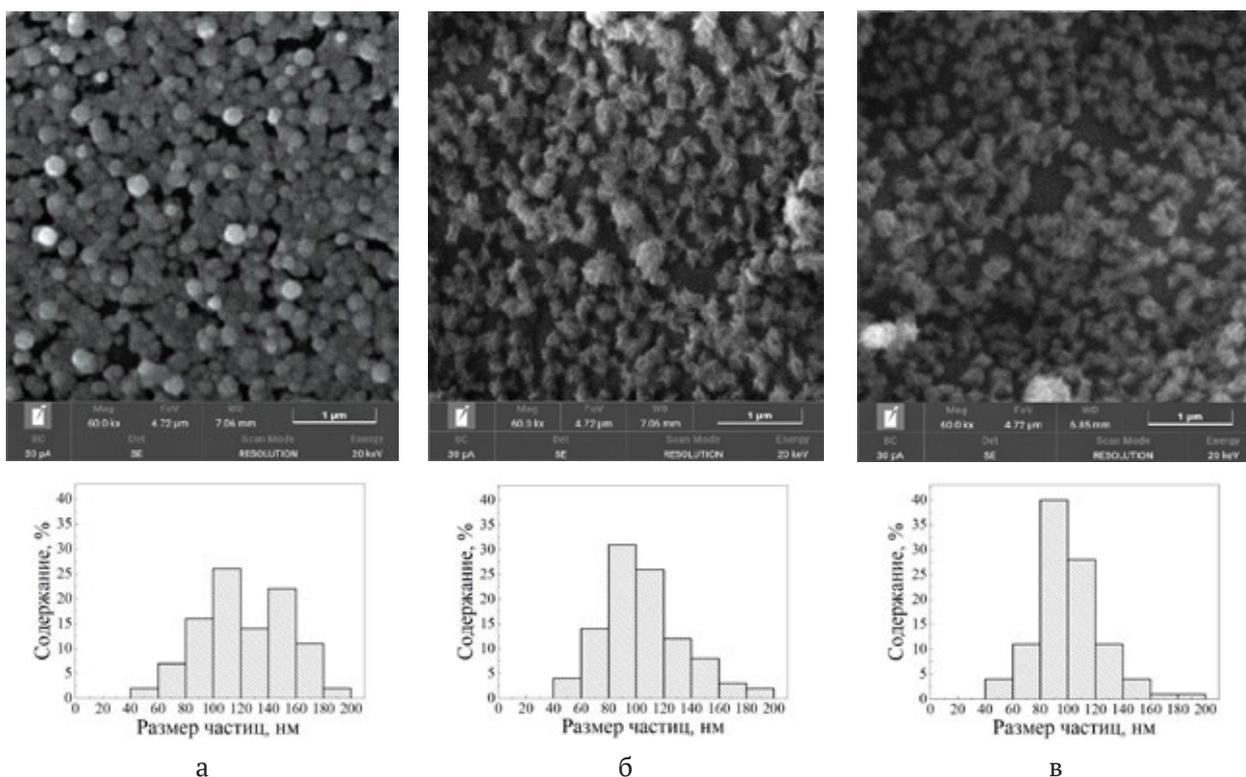


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения пленок нелегированного сульфида меди (а), а также CuS, легированного марганцем (б) и никелем (в), совместно с гистограммами распределения частиц по размерам

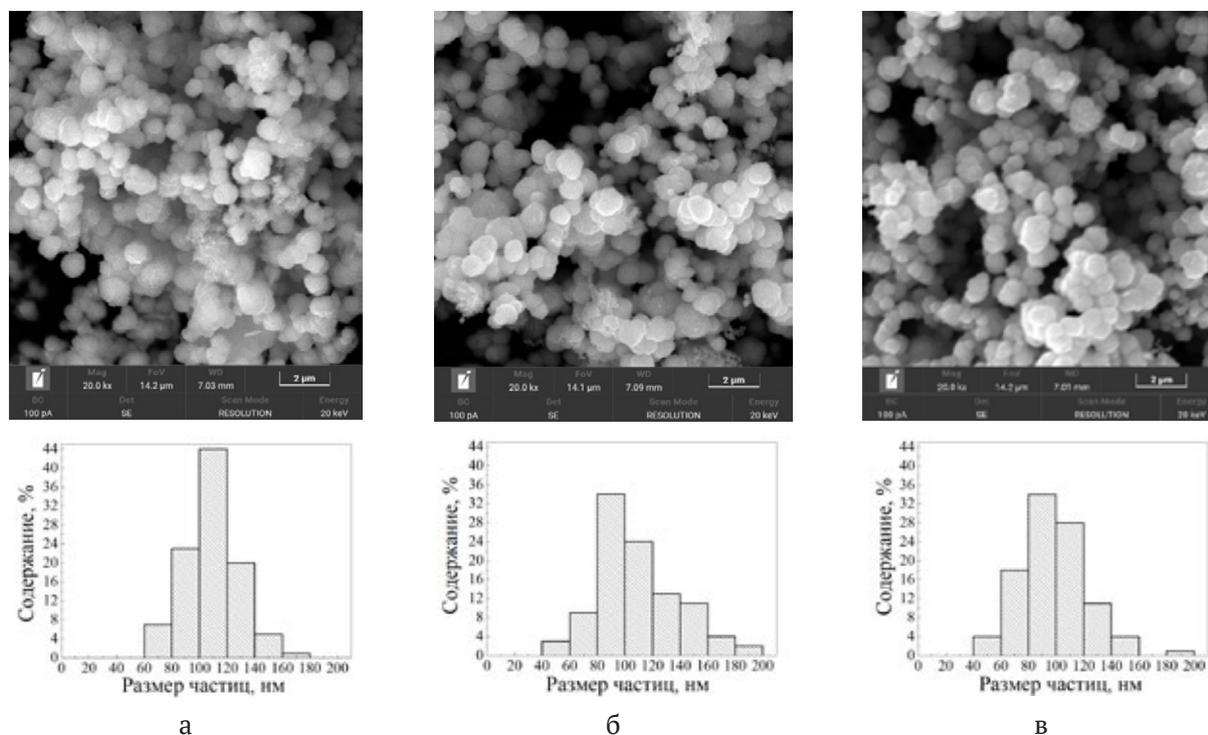


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения порошков нелегированного сульфида меди (а), а также CuS, легированного марганцем (б) и никелем (в), совместно с гистограммами распределения частиц по размерам

4.2. Рентгеноструктурный анализ

Для получения достоверных сведений о кристаллической структуре и степени дефектности полученных пленок был проведен комплексный анализ экспериментальных рентгенограмм полнопрофильным методом Ритвелда с использованием программного комплекса FullProf. Экспериментальные рентгенограммы порошков и тонких пленок нелегированного сульфида меди CuS, а также легированного переходными металлами CuS(Mn) и CuS(Ni), имеющие мелкодисперсную природу, представлены на рис. 5а и рис. 6а.

Сравнение экспериментальных рентгенограмм порошков и тонких пленок CuS, CuS(Mn), CuS(Ni) с рентгенограммой эталонного порошкового крупнозернистого образца сульфида меди со структурой ковеллина (рис. 5а и рис. 6а), дает основание считать, что дифракционные отражения исследуемых образцов соответствуют гексагональной фазе ковеллина с пространственной группой $P6_3/mmc$. Их мелкозернистая природа особенно ясно отражена на вставках рис. 5б и 6б, где описан профиль фрагмента экспериментальных рентгенограмм с помощью разложения на

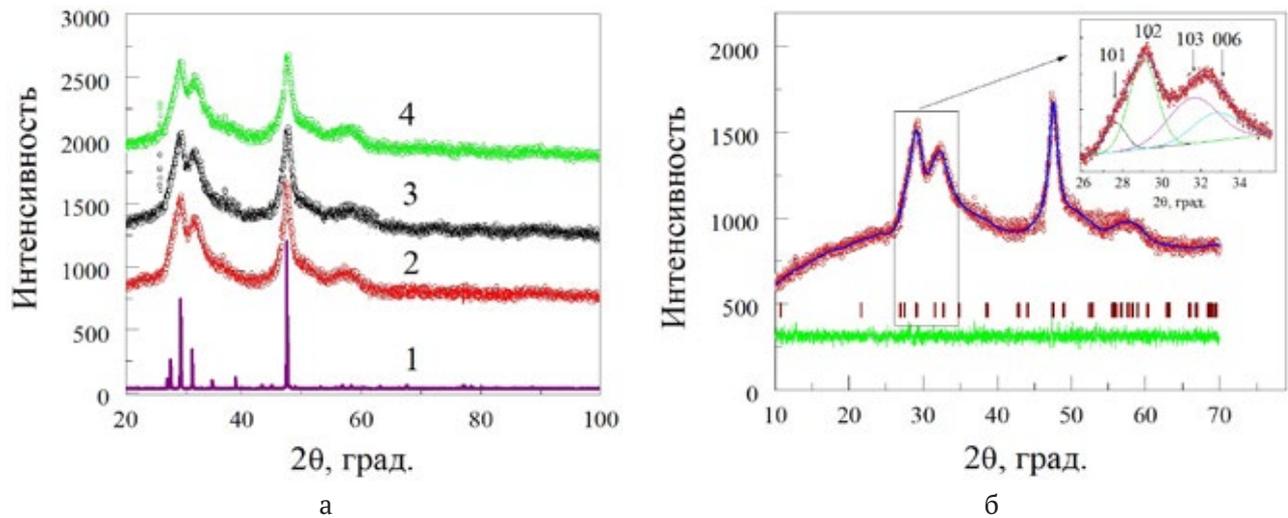


Рис. 5. Экспериментальные рентгенограммы порошков CuS (2), CuS(Mn) (3), CuS(Ni) (4) сдвинуты по оси ординат для наглядности. Расчетная рентгенограмма эталонного CuS (1) гексагональной структуры ковеллина (пр. гр. $P6_3/mmc$) (а). Экспериментальная рентгенограмма (красные кружки), а также расчетная (синяя линия) и разностная (зеленая линия) кривые CuS. Угловые положения брэгговских рефлексов изображены штрихами (б). На вставке показано разложение профиля на отдельные пики

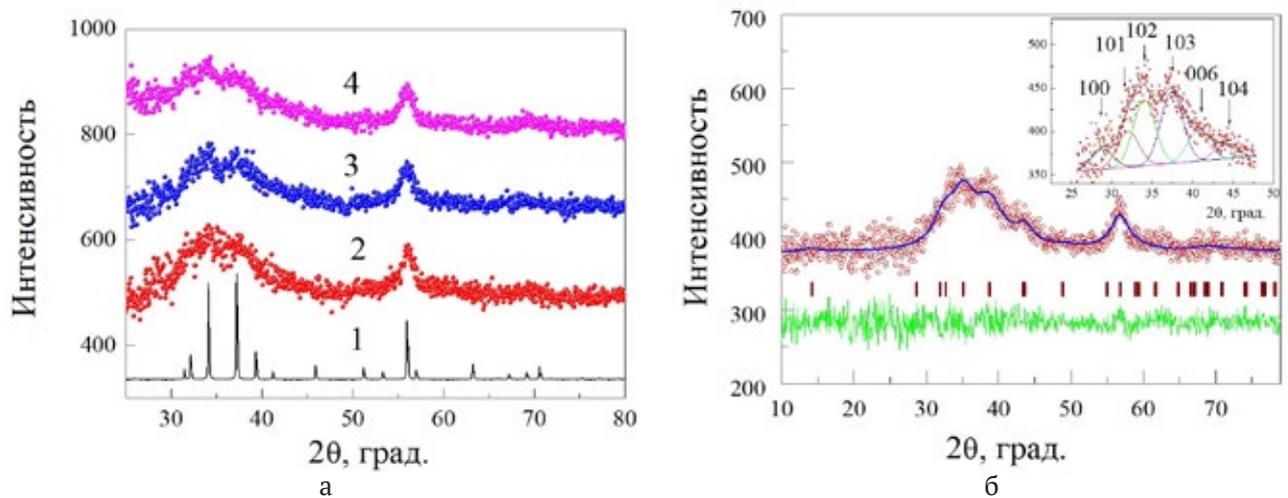


Рис. 6. Экспериментальные рентгенограммы пленок CuS (2), CuS(Mn) (3), CuS(Ni) (4) сдвинуты по оси ординат для наглядности. Расчетная рентгенограмма эталонного CuS (1) гексагональной структуры ковеллина (пр. гр. $P6_3/mmc$) (а). Экспериментальная рентгенограмма (красные кружки), а также расчетная (синяя линия) и разностная (зеленая линия) кривые для CuS(Mn). Угловые положения брэггльских рефлексов изображены штрихами (б). На вставке показано разложение профиля на отдельные пики

отдельные широкие рефлексы фазы ковеллина, характерные для рассеяния от частиц небольшого размера. Поэтому анализ экспериментальных рентгенограмм был выполнен в модели мелкокристаллической структуры ковеллина. Для достижения хорошего согласия экспериментального профиля рентгенограмм с расчетным варьировали параметры решетки, размер частиц в предположении анизотропии их формы, а также учитывали небольшую текстуру в синтезированных соединениях. Это связано с тем, что при приготовлении порошковых образцов с кристаллической решеткой ковеллина для выделенной оси (в нашем случае ось “с” в 4 раза больше, чем “а” и “b”) возможно возникновение текстуры, а также отклонение формы частиц от изотропной. Подобный алгоритм расчета с учетом анизотропии размера зерен был применен и для анализа профиля экспериментальных рентгенограмм обсуждаемых пленок CuS, CuS(Mn) и CuS(Ni), сформированных из мелкодисперсных частиц. В качестве примера на рис. 5б приведен сравнительный анализ экспериментальной рентгенограммы порошка CuS, а на рис. 6б тонкой пленки CuS(Mn) и их теоретические профили, рассчитанного по известной модели гексагональной структуры ковеллина (пр. гр. $P6_3/mmc$). Эти рисунки показывают хорошее согласие эксперимента и расчета в предположении, что в объеме порошка и пленки реализуется фаза ковеллина с размером частиц порядка нескольких нанометров. Уточненные структурные параметры кристаллической решетки обсуждаемых дисперсий, приведенные в табл. 1, согласуются с JCPDS 06-0464.

Как видно из табл. 1, легирование переходными металлами порошков привело к увели-

чению объема кристаллической решетки от 0.2080(4) до 0.2091(5) нм^3 , а пленок к его уменьшению от 0.2060(8) до 0.1897(9) нм^3 . Это может быть связано с тем, что в порошках, вероятно, происходит внедрение примесных ионов в кристаллическую решетку сульфида меди, а в пленках происходит частичное замещение ионов меди ионами марганца или никеля.

Дифракционные отражения, наблюдаемые на рентгенограммах всех пленок, уширены за счет уменьшения областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей. Согласно проведенному анализу, усредненный размер ($\langle D \rangle$) частиц порошков и пленок CuS, CuS(Mn), CuS(Ni) находится в нанодиапазоне, т. е. меньше диаметра зерен, определяемого растровой электронной микроскопией (рис. 4). Это объясняется тем, что наночастицы объединяются в более крупные агломераты. Аналогичный эффект наблюдали Pal M. et al. [36] при химическом осаждении порошков CuS.

4.3. Оптические свойства

Оптические свойства пленок CuS и CuS(Me) были исследованы в диапазоне 200–1800 нм. Из приведенных на рис. 7а спектров светопропускания видно, что пленки поглощают значительную часть падающего излучения. Максимальное светопропускание пленки наблюдается для состава CuS(Ni) и достигает 8.2 %. В спектрах всех пленок присутствует спад в области 400–700 нм (1.77–3.1 эВ) характерный для фазы CuS.

Расчет ширины запрещенной зоны E_g был проведен для случая прямых разрешенных переходов. Для этого были построены функции $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, представленные на рис. 7б. Наибольший интерес представляла область 1.77–

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки (a, c), объем (V), размер частиц вдоль кристаллографических направлений ($L(h00/0k0)$, $L(00l)$) и усредненный размер ($\langle D \rangle$) порошков и пленок CuS, CuS(Mn), CuS(Ni)

Параметры	Порошки			Пленки		
	CuS	CuS(Mn)	CuS(Ni)	CuS	CuS(Mn)	CuS(Ni)
a, b, нм	0.38228(8)	0.38192(6)	0.38214(6)	0.3807(2)	0.3811(8)	0.3811(2)
c, нм	1.6438(7)	1.6480(9)	1.6532(9)	1.641(4)	1.595(9)	1.509(9)
V, нм^3	0.20804(6)	0.20818(6)	0.20909(5)	0.2060(8)	0.2006(9)	0.1897(9)
$L(h00/0k0)$	2.0	2.6	2.7	2.3	2.2	2.2
$L(00l)$	5.0	5.5	5.7	3.4	4.3	4.5
$\langle D \rangle$, нм	2.5	3.3	3.5	1.7	2.6	2.5
$L(h00/0k0)$	2.0	2.6	2.7	2.3	2.2	2.2
$L(00l)$	5.0	5.5	5.7	3.4	4.3	4.5
$\langle D \rangle$, нм	2.5	3.3	3.5	1.7	2.6	2.5
$L(00l)/L(h00)$	2.5	2.12	2.11	–	–	–

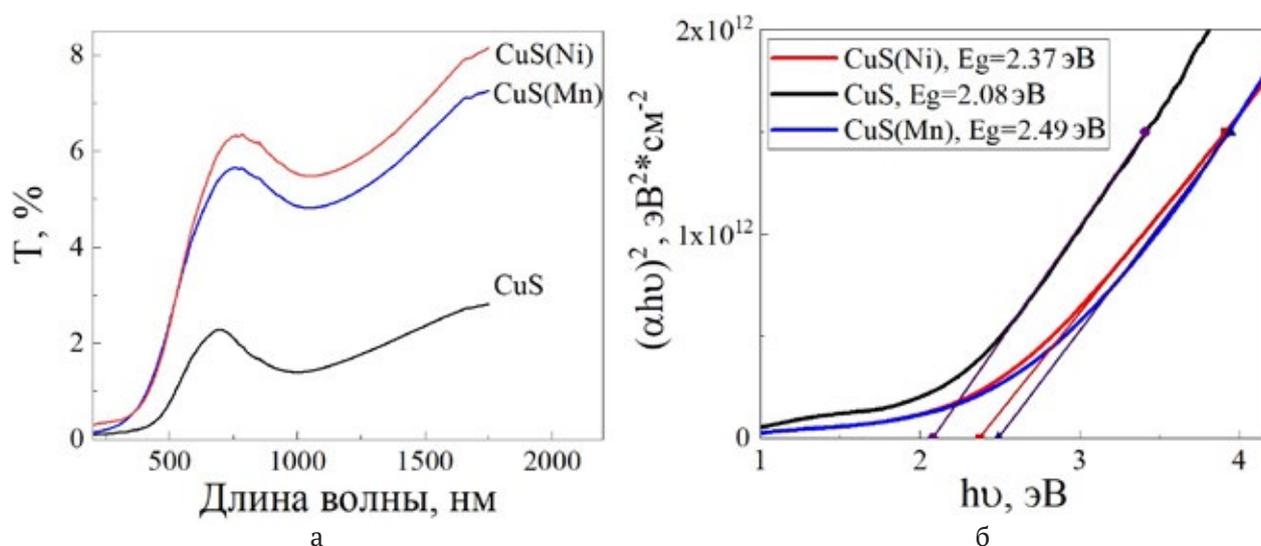


Рис. 7. Спектры светопропускания пленок CuS, CuS(Ni), CuS(Mn) (а); результаты графического определения ширины запрещенной зоны пленок (б)

3.1 эВ, в которой, как ранее было отмечено, происходит явное изменение оптических характеристик. По результатам графического определения было установлено, что величина E_g для легированной пленки CuS составляет 2.08 эВ, в то время как для пленок CuS(Ni) и CuS(Mn) – 2.37 и 2.49 эВ соответственно.

Небольшая разница между полученными значениями ширины запрещенной зоны указывает на схожесть электронной структуры образцов, что, в свою очередь, позволяет говорить о близости морфологических характеристик и отсутствии различных факторов (квантово-размерных эффектов, дефектов и т. п.), влияющих на величину E_g . Полученные данные согласуются с ранее опубликованными величинами, определенными для пленок CuS и CuS(Me) [38–40].

Таким образом, легирование сульфида меди переходными металлами привело к увеличению ширины запрещенной зоны. Это можно объяснить возможным образованием твердых растворов замещения $Mn_xCu_{1-x}S$, поскольку из литературных данных [41, 42] известно, что ширина запрещенной зоны сульфида марганца MnS составляет 3.1–3.8 эВ. Что касается легирования сульфида меди никелем, найденные значения ширины запрещенной зоны NiS – 0.15–1.0 эВ [37, 43] не позволяют аналогичным образом комментировать повышение E_g . Термодинамической оценкой условий образования в используемой нами реакционной смеси показана возможность образования гидроксида никеля $Ni(OH)_2$, непрямого полупроводника с шириной запрещенной зоны 3.95 эВ [44]. Исходя из состава реакционной

смеси, можно высказать предположение о формировании в составе пленок оксидной фазы NiO, обладающей шириной запрещенной зоны 3.2–3.5 эВ, что также могло повлиять на увеличение ширины запрещенной зоны пленок CuS(Ni) [45].

4.4. Фотокаталитическая и адсорбционная активность

Как известно, при химическом осаждении в реакторе образование твердой фазы CuS, CuS(Mn), CuS(Ni), происходит не только на подложке в виде пленки, но и в объеме реакционной смеси с накоплением ее в виде осадка (порошка). В этой связи в работе было проведено сравнительное исследование адсорбции и фотокатализа на примере органического катионного красителя метиленовый синий МС. Зависимость обесцвечивания красителя МС от длительности его облучения видимым диапазоном спектра в присутствии пленок-катализаторов CuS(Mn) (а) и CuS(Ni) (б), полученных из реакционных смесей, содержащих 0 (1), 0.001 (2), 0.005 (3), 0.01 (4) М $MnCl_2$ ($NiSO_4$) соответственно, а также порошков-катализаторов CuS(Ni) (1), CuS(Mn) (2), полученных из реакционных смесей, содержащих 0.005 М соли никеля (марганца), приведены на рис. 8. Кинетические кривые деколоризации красителя МС свидетельствуют о том, что степень обесцвечивания раствора красителя при облучении видимым диапазоном спектра в присутствии порошков-катализаторов CuS, CuS(Mn) и CuS(Ni) достигает 90–97 % за 15 минут, в то время как для тонкопленочных катализаторов за 4 часа обесцвечивание составляет лишь 18–35 % (CuS(Mn)) и 34–38 % (CuS(Ni)).

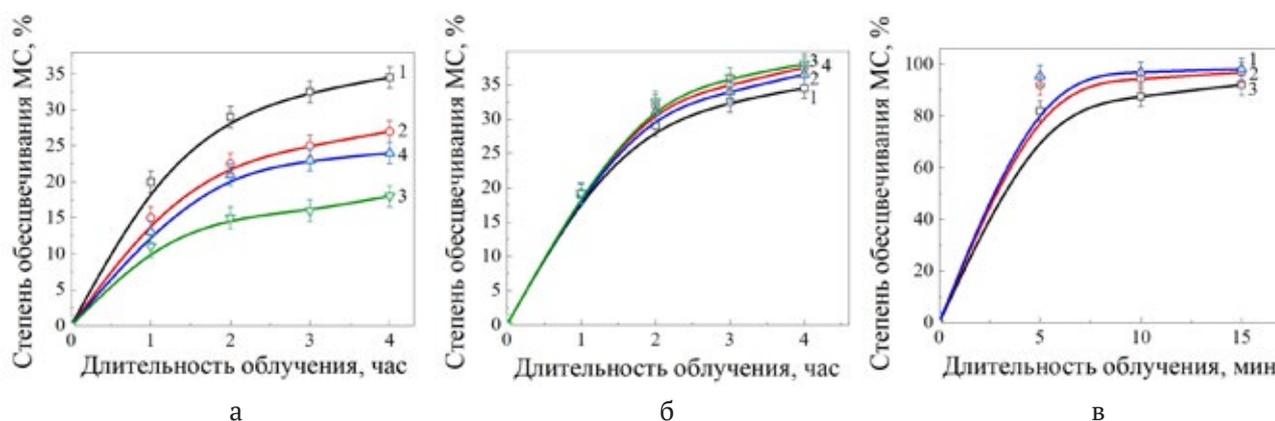


Рис. 8. Зависимость степени обесцвечивания МС от длительности облучения светом видимого диапазона в присутствии пленок-катализаторов CuS(Mn) (а) и CuS(Ni) (б), полученных из реакционных смесей, содержащих 0 (1), 0.001 (2), 0.005 (3), 0.01 (4) М соли $MnCl_2$ или $NiSO_4$ соответственно, а также порошковых-катализаторов CuS(Ni) (1), CuS(Mn) (2), полученных из реакционных смесей, содержащих 0.005 М соли никеля (марганца), а также нелегированного CuS (3) (в)

Эффективность исследуемых катализаторов наглядно демонстрирует рис. 9, причем как пленки, так и порошки CuS(Ni) оказались более активными в процессе деколоризации красителя МС. По активности порошки-катализаторы располагаются в последовательности CuS → CuS(Mn) → CuS(Ni), что согласуется с их удельной площадью поверхности, увеличивающейся от 11.6 к 15.7 и 17.4 м²/г соответственно. Таким образом, удельная площадь поверхности порошков CuS(Mn) и CuS(Ni) в 1.4–1.5 раза превышает поверхность порошкообразного CuS. Известно, что порошкам характерна еще и более “рыхлая” микроструктура за счет большей доли поверхностных атомов, различия размера и формы частиц. Подтверждением присутствия пустот и пор в порошках-катализаторах служит установленное рентгеновской дифракцией отклонение формы частиц от изотропной и увеличение объема кристаллической решетки в ряду CuS (0.20804(6) нм³) → CuS(Mn) (0.20818(6) нм³) → CuS(Ni) (0.20909(5) нм³).

Результирующее обесцвечивание раствора определяется совокупным действием процессов адсорбции красителя МС на поверхности фотокатализатора и фотокаталитическим разложением молекул красителя. Отсюда основными факторами, влияющими на эффективность обесцвечивания раствора за счет указанных выше составляющих процесса, являются удельная площадь поверхности вводимой в систему твердой фазы и ее модификация, а также степень дефектности ее кристаллической структуры.

Известно [21], что величина водородного показателя раствора влияет на поверхностный за-

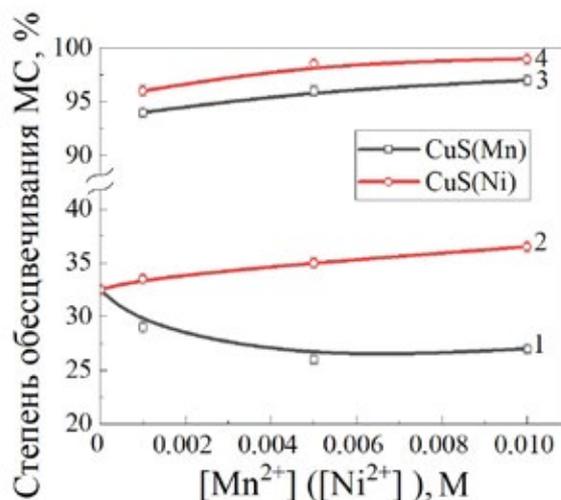


Рис. 9. Зависимость степени обесцвечивания красителя МС в присутствии пленок (1, 2) и порошков (3, 4) CuS(Mn) (1, 3) CuS(Ni) (2, 4) от концентрации соли марганца (никеля) в реакционной смеси

ряд частиц фотокатализатора и потенциал каталитических реакций, а значит на величину адсорбции и фотодеградации красителя. Одним из действенных приемов возможной модификации поверхности сульфида меди является повышение щелочности среды. Это связано как с увеличением вклада сил электростатического притяжения, облегчающего перенос электронов между молекулами красителя и поверхностью дисперсной фазы, адсорбировавшей OH^- ионы из раствора, так и с образованием в щелочной среде большего количества способствующих фотодеградации органических соединений активных радикалов $\cdot OH$ и $\cdot O_2^-$.

Для разделения процессов адсорбции и фотокатализа в диапазоне значений pH от 6 до 9.5 в работе были проведены сравнительные опыты по использованию оптического излучения видимого диапазона и в его отсутствии. Навеску порошка массой 0.012 г в течение 30 минут выдерживали в растворе щелочи с известным значением pH при постоянном перемешивании, после чего помещали в раствор красителя с концентрацией 10^{-4} М. Обесцвечивание красителя в экспериментах, проведенных в полной темноте, можно считать результатом только адсорбции красителя на поверхности порошка. За степень фотокаталитического разложения молекул красителя принимали разность между степенью обесцвечивания красителя под воздействием облучения и степенью обесцвечивания красителя в темноте. Полученные результаты в виде зависимостей адсорбционной способности и фотокаталитической активности порошков-фотокатализаторов CuS, CuS(Mn) и CuS(Ni) от pH раствора красителя MC приведены на рис. 10. В кислой среде деколоризация красителя происходит практически за счет его адсорбции на поверхности порошка. С повышением pH степень фотокаталитического разложения красителя MC в присутствии порошков-фотокатализаторов CuS(Mn) и CuS(Ni) увеличивается.

Максимальную фотокаталитическую активность продемонстрировал сульфид меди, легированный никелем, для которого при pH = 9.5 степень фоторазложения MC составила 12.9 %. Его степень фотокаталитической активности оказалась в 1.2 раза выше чем у CuS(Mn) и

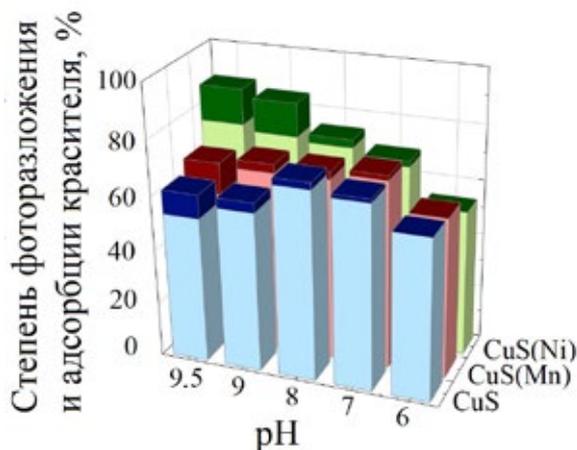


Рис. 10. Зависимость адсорбционной способности (нижняя часть) и фотокаталитической активности (верхняя часть) порошков-фотокатализаторов CuS(Mn) и CuS(Ni) от pH раствора красителя MC

в 1.5 раза больше, чем у CuS. Результаты экспериментов демонстрируют увеличение как сорбционной, так и фотокаталитической активности в ряду «CuS → CuS(Mn) → CuS(Ni)».

Отметим, что приведенные выше результаты представляют несомненный интерес как со стороны использования дисперсий для фотокатализа оптического излучения видимого диапазона спектра относительно низкой интенсивности, так и достаточно активной кинетики процесса фоторазложения MC, учитывая небольшое (5–15 мин) время контакта раствора с введенным катализатором.

5. Заключение

Химическим осаждением при фиксированных концентрациях хлорида меди, ацетата натрия и тиомочевины при варьировании от 0.001 до 0.01 М содержания солей марганца или никеля получены порошки и тонкие пленки сульфида меди CuS и его модификаций CuS(Mn), CuS(Ni) толщиной 180–200 нм. Введение в реакционную смесь при химическом осаждении до 0.005 М солей марганца и никеля сопровождается несущественными изменениями формы и размеров зерен образующегося сульфида меди. Легирование приводит к уменьшению примерно на 20 % средних размеров частиц в сравнении с нелегированным сульфидом меди. Рентгеноструктурным анализом установлено образование как в пленках, так и в порошках мелкодисперсной твердой фазы на основе гексагональной структуры ковеллина CuS (пр.гр. $P6_3/mmc$). Исследованы спектры светопропускания пленок CuS и CuS(Mn, Ni) в диапазоне длин волн от 200 до 1800 нм. Показано, что при легировании приведенными переходными металлами увеличивается ширина запрещенной зоны от 2.08 эВ (CuS) до 2.49 эВ (CuS(Mn)) и 2.37 эВ (CuS(Ni)).

Результаты проведенных сравнительных исследований адсорбционных и фотокаталитических характеристик синтезированных дисперсий на примере красителя метиленового синего свидетельствуют о более высокой степени деколоризации растворов за значительно меньший промежуток времени при облучении видимым диапазоном спектра в присутствии порошков-катализаторов. При этом установлено увеличение как сорбционной, так и фотокаталитической активности в ряду «CuS → CuS(Mn) → CuS(Ni)». Максимальную фотокаталитическую активность продемонстрировал сульфид меди, легированный никелем, для которого степень разложения

красителя при pH = 9.5 составила за первые 15 минут контакта 12.9 %.

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. Lin Q. D., Zhao L. H., Xing B. Synthesis and characterization of cubic mesoporous bridged for removing organic pollutants from water. *Chemosphere*. 2014;103: 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.062>
2. Лысанова М. А., Маскаева Л. Н., Марков В. Ф. Применение оксидов и сульфидов металлов в качестве фотокатализаторов. *Бутлеровские сообщения*. 2023;73(1): 1–19. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/23-73-1-1>
3. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972;238(5358): 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
4. Shu Q. W., Lan J., Gao M. X., Wang J., Huang C. Z. Controlled synthesis of CuS caved superstructures and their application to the catalysis of organic dye degradation in the absence of light. *CrystEngComm*. 2015;17(6): 1374–1380. <https://doi.org/10.1039/c4ce02120g>
5. Sreelekha N., Subramanyam K., Amaranth R. D. Structural, optical, magnetic and photocatalytic properties of Co doped CuS diluted magnetic semiconductor nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2016;378: 330–340. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.003>
6. Chen J., Liu W., Gao W. Tuning photocatalytic activity of In₂S₃ broadband spectrum photocatalyst based on morphology. *Applied Surface Science*. 2016;368: 288–297. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.008>
7. Tanveer M., Cao C., Aslam I., ... Mahmood A. Facile synthesis of CuS nanostructures: structural, optical and photocatalytic properties. *Science of Advanced Materials*. 2014;6(12): 2694–2701. <https://doi.org/10.1166/sam.2014.1988>
8. Bagul S. V., Chavhan S. D., Sharma R. Growth and characterization of CuxS (x = 1.0, 1.76, and 2.0) thin films grown by solution growth technique (SGT). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007;68(9): 1623–1629. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2007.03.053>
9. Tanveer M., Cao C., Aslam I., ... Mahmood, A. Synthesis of CuS flowers exhibiting versatile photo-catalyst response. *New Journal of Chemistry*. 2015;39(2): 1459–1468. <https://doi.org/10.1039/c4nj01834f>
10. Chaki S. H., Deshpande M. P., Tailor J. P. Characterization of CuS nanocrystalline thin films synthesized by chemical bath deposition and dip coating techniques. *Thin Solid Films*. 2014;550: 291–297. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.037>
11. Meng X., Tian G., Chen Y., ... Fu H. Hierarchical CuS hollow nanospheres and their structure-enhanced visible light photocatalytic properties *CrystEngComm*. 2013;15(25): 5144. <https://doi.org/10.1039/C3CE40195B>
12. Shu Q. W., Lan J., Gao M. X., Wang J., Huang C. Z. Controlled synthesis of CuS caved superstructures and their application to the catalysis of organic dye degradation in the absence of light. *CrystEngComm*. 2015;17(6): 1374–1380. <https://doi.org/10.1039/C4CE02120G>
13. Dutta A., Dolui S. K. Preparation of colloidal dispersion of CuS nanoparticles stabilized by SDS. *Materials Chemistry and Physics*. 2008;112(2): 448–452. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.05.072>
14. Feng C., Zhang L., Wang Z. Synthesis of copper sulfide nanowire bundles in a mixed solvent as a cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2014;269: 550–555. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.006>
15. Kalyanikutty K. P., Nikhila M., Maitra U., Rao C. N. R. Hydrogel-assisted synthesis of nanotubes and nanorods of CdS, ZnS and CuS, showing some evidence for oriented attachment. *Chemical Physics Letters*. 2006;432(1-3): 190–194. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.10.032>
16. Tan C., Lu R., Xue P., Bao C., Zhao Y. Synthesis of CuS nanoribbons templated by hydrogel. *Materials Chemistry and Physics*. 2008;112(2): 500–503. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.06.015>
17. Liu Y., Qin D., Wang L., Cao Y. A facile solution route to CuS hexagonal nanoplatelets. *Materials Chemistry and Physics*. 2007;102(2-3): 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.12.004>
18. Savariraj A. D., Viswanathan K. K., Prabakar K. CuS nano flakes and nano platelets as counter electrode for quantum dots sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*. 2014;149: 364–369. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.141>
19. Yang Y. J., Zi J., Li W. Enzyme-free sensing of hydrogen peroxide and glucose at a CuS nanoflowers modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*. 2014;115: 126–130. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.168>
20. Li F., Wu J., Qin Q., Li Z., Huang X. Controllable synthesis, optical and photocatalytic properties of CuS

- nanomaterials with hierarchical structures. *Powder Technology*. 2010;198(2): 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.11.018>
21. Ковалева Д. С., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Косарев А. В. Влияние водородного показателя на фоторазложение метиленового синего под действием солнечного света при участии модифицированных полититанатов калия. *Фундаментальные исследования*. 2015;7(2): 1401–1406. Режим доступа: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=37162>
22. Carp O., Huisman C. L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 2004;32(1-2): 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>
23. Sreelekha N., Subramanyam K., Amaranatha Reddy D. Structural, optical, magnetic and photocatalytic properties of Co doped CuS diluted magnetic semiconductor nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2016;378: 330–340. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.003>
24. Sreelekha N., Subramanyam K., Amaranatha Reddy D.,... Vijayalakshmi R. P. Efficient photocatalytic degradation of rhodamine-B by Fe doped CuS diluted magnetic semiconductor nanoparticles under the simulated sunlight irradiation. *Solid State Sciences*. 2016;62: 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.11.001>
25. Subramanyam K., Sreelekha N., Amaranatha Reddy D., Murali G., Rahul Varma K., Vijayalakshmi R. P. Chemical synthesis, structural, optical, magnetic characteristics and enhanced visible light active photocatalysis of Ni doped CuS nanoparticles. *Solid State Sciences*. 2017;65: 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.01.008>
26. Lewis A. E. Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*. 2010;104(2): 222–234. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.06.010>
27. Shu Q. W., Lan J., Gao M. X., Wang J., Huang C. Z. Controlled synthesis of CuS caved superstructures and their application to the catalysis of organic dye degradation in the absence of light. *CrystEngComm*. 2015;17(6): 1374–1380. <https://doi.org/10.1039/c4ce02120g>
28. Raghavendra K. V. G., Rao K. M., Kumar N. T. U. Hydrothermal synthesis of CuS/CoS nano composite as an efficient electrode for the supercapattery applications. *Journal of Energy Storage*. 2021;40: 102749. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102749>
29. Wang W., Ao L. Synthesis and characterization of crystalline CuS nanorods prepared via a room temperature one-step, solid-state route. *Materials Chemistry and Physics*. 2008;109(1): 77–81. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.10.035>
30. Zhao Y., Pan H., Lou Y., Qiu X., Zhu J., Burda C. Plasmonic Cu_{2-x}S nanocrystals: Optical and structural properties of copper-deficient copper(I) sulfides. *Journal American Chemical Society*. 2009;131(12): 4253–4261. <https://doi.org/10.1021/ja805655b>
31. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент*. Екатеринбург: УрО РАН; 2006. 217 с.
32. Лурье Ю. Ю. *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия. 1971. 456 с.
33. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1969;2(2): 65e71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
34. Rodrigues-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*. 1993;192: 55. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
35. Odo J., Matsumoto K., Shinmoto E., Hatae Y., Shiozaki A. Spectrofluorometric determination of hydrogen peroxide based on oxidative catalytic reactions of p-hydroxyphenyl derivatives with metal complexes of thiacalix[4]arenetetrasulfonate on a modified anion-exchanger. *Analytical Sciences*. 2004;20(4): 707–710. <https://doi.org/10.2116/analsci.20.707>
36. Pal M., Mathews N. R., Sanchez-Mora E., Pal U., Paraguay-Delgado F., Mathew X. Synthesis of CuS nanoparticles by a wet chemical route and their photocatalytic activity. *Journal of Nanoparticle Research*. 2015;17(7): 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3103-5>
37. Okamura H., Naitoh J., Nanba N., Matoba M., Nishioka M., Anzai S. Optical study of the metal-nonmetal transition in NiS. *Solid State Communications*. 1998;112(2): 91–95. [https://doi.org/10.1016/s0038-1098\(99\)00277-x](https://doi.org/10.1016/s0038-1098(99)00277-x)
38. Subramanyam K., Sreelekha N., Reddy D. A.,... Vijayalakshmi R. P. Influence of Mn doping on structural, photoluminescence and magnetic characteristics of covellite-phase CuS nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2017;31(4): 1161–1165. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4296-x>
39. Subramanyam K., Sreelekha N., Amaranatha Reddy D., Murali G., Rahul Varma K., Vijayalakshmi R. P. Chemical synthesis, structural, optical, magnetic characteristics and enhanced visible light active photocatalysis of Ni doped CuS nanoparticles. *Solid State Sciences*. 2017;65: 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.01.008>
40. Sharma L. K., Kar M., Choubey R. K., Mukherjee S. Low field magnetic interactions in the transition metals doped CuS quantum dots. *Chemical Physics Letters*. 2021;780: 138902. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138902>

41. Hosseini-Hajivar M. M., Jamali-Sheini F., Yousefi R. Microwave-assisted solvothermal synthesis and physical properties of Zn-doped MnS nanoparticles. *Solid State Sciences*. 2019;93: 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.10.010>

42. Gümüş C., Ulutaş C., Esen R., Özkendir O. M., Ufuktepe Y. Preparation and characterization of crystalline MnS thin films by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*. 2005;492(1–2): 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.06.016>

43. Zhang P., Wu L. J., Pan W. G., Bai S. C., Guo R. T. Efficient photocatalytic H₂ evolution over NiS-PCN Z-scheme composites via dual charge transfer pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021;289: 120040. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120040>

44. Tang Z. K., Liu W. W., Zhang D. Y., Lau W. M., Liu L. M. Tunable band gap and magnetism of the two-dimensional nickel hydroxide. *RSC Advances*. 2015;5(94): 77154–77158. <https://doi.org/10.1039/c5ra10380k>

45. Ukoba K. O., Eloka-Eboka A. C., Inambao F. L. Review of nanostructured NiO thin film deposition using the spray pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;82: 2900–2915. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.041>

Информация об авторах

Маскаева Лариса Николаевна, профессор, д. х. н., профессор кафедры физической и коллоидной химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина; профессор кафедры химии и процессов горения, Уральский институт ГПС МЧС России (Екатеринбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1065-832X>
l.n.maskaeva@urfu.ru

Лысанова Мария Александровна, инженер кафедры физической и коллоидной химии Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (Екатеринбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0004-5702-8706>
maria.lysanova@bk.ru

Липина Ольга Андреевна, с. н. с., Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3685-5337>
LipinaOlgaA@yandex.ru

Воронин Владимир Иванович, с. н. с., Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3901-9812>
voronin@imp.uran.ru

Кравцов Евгений Алексеевич, заведующий лабораторией нейтронно-синхротронных исследований наноструктур, Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5663-5692>
kravtsov@imp.uran.ru

Поздин Андрей Владимирович, ассистент кафедры физической и коллоидной химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (Екатеринбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6465-2476>
andrei.pozdin@urfu.ru

Марков Вячеслав Филиппович, д. х. н., заведующий кафедрой физической и коллоидной химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина; г. н. с. кафедры химии и процессов горения, Уральский институт ГПС МЧС России. (Екатеринбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0758-2958>
v.f.markov@urfu.ru

Поступила в редакцию 02.11.2023; одобрена после рецензирования 14.11.2023; принята к публикации 15.11.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.18

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12043>**Теоретическое исследование галогенированных производных антрацена: электронный и молекулярный аспект****Х. А. Осман^{1✉}, Ю. Х. Азиз², Р. А. Омер^{1,3}, Р. О. Карим²**¹Университет Коя, факультет науки и здравоохранения, кафедра химии, Коя КОУ45, Курдистан, Ирак²Университет Халабджи, научный колледж, физический факультет, Халабджа 46018, Ирак³Факультет фармации, Фармацевтический колледж, Университет знаний, Эрбиль, 44001, Ирак**Аннотация**

В статье рассматриваются последствия галогенирования антрацена, одного из представителей полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). С использованием метода теории функционала плотности (DFT) всесторонне исследован сложный характер взаимодействий между атомами галогена и молекулярной структурой антрацена. Взаимодействие галогенов, таких как фтор, хлор и бром, с ароматическими кольцами вызывает ряд изменений в электронной структуре, реакционной способности и оптических свойствах антрацена. Представленное исследование охватывает разнообразные аналитические аспекты и строится на основе анализа молекулярных орбиталей и плотности состояний, УФ- и оптической спектроскопии, ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и натурального анализа заселенностей (NBO), раскрывая сложную картину молекулярных модификаций. Электронные переходы, вибрационные сигнатуры и смещения в спектрах ЯМР галогенированных производных антрацена отражают динамику модификаций, происходящих под воздействием галогенирования. В работе также рассматриваются перспективы использования галогенсодержащих производных антрацена в медицине, экологии и оптоэлектронике. В статье всесторонне освещаются как теоретический, так и практический аспект.

Ключевые слова: ПАУ, галогенирование, электронные свойства, DFT, энергетические состояния, частотный анализ**Благодарности:** авторы выражают благодарность руководителям химического отделения университета Коя за поддержку в проведении исследования.**Для цитирования:** Осман Х. А., Азиз Ю. Х., Омер Р. А., Карим Р. О. Теоретическое исследование галогенированных производных антрацена: электронный и молекулярный аспект. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 280–294. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12043>**For citation:** Othman K. A., Azeez Y. H., Omer R. A., Kareem R. O. Theoretical exploration of halogenated anthracene derivatives: unraveling electronic and molecular insights. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 280–294. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12043>✉ Хдир Ахмед Осман, e-mail: aryan.qader@koyauniversity.org

© Осман Х. А., Азиз Ю. Х., Омер Р. А., Карим Р. О., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Антрацен, один из основных представителей полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), состоит из конденсированных бензольных колец, вступающих друг с другом в сложные взаимодействия [1, 2]. В современных исследованиях большое внимание уделяется преобразующему воздействию галогенирования на молекулы антрацена. В частности, изучается воздействие таких галогенов, как фтор, хлор и бром, в результате взаимодействия с которыми антрацен приобретает новые свойства [3]. Галогенирование — это механизм, позволяющий модифицировать электронную структуру ПАУ и влиять на их реакционную способность. Процесс галогенирования оказывает воздействие на энергетические уровни соединений, спектры поглощения и спектры флуоресценции [4–6]. Исследования производных галогенированного антрацена ведутся в рамках самых разных научных направлений. В сфере медицины эти производные рассматриваются в качестве перспективных антибактериальных и противогрибковых средств, исследуются возможности их применения в рамках инновационных методов лечения рака и инфекционных заболеваний, а также в качестве компонентов современных систем доставки лекарственных средств [7–11]. Важность экологических исследований галогенированных ПАУ обусловлена тем, что, попадая в воздух, воду и почву, данные соединения оказывают существенное влияние на их профиль токсичности [12–14].

В данной работе представлены результаты вычислительного исследования влияния галогенирования на антрацен и его производные. Для анализа сложной структуры молекул данных соединений нами были использованы аналитические методы, такие как метод молекулярных орбиталей, оптическая спектроскопия, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, метод расчета карты потенциальной энергии и др. В работе рассматриваются перспективы использования исследуемых соединений в качестве лекарственных средств и уточняется электронная структура их молекул. Результаты исследования дополняют существующие на данный момент представления о галогенированных производных антрацена и их применениях.

2. Вычислительная процедура

В данном исследовании расчеты по методу теории функционала плотности (DFT) проводились с использованием программного пакета

Gaussian 09. Для оптимизации структуры молекул применялось приближение B3LYP с базисным набором 6-311G [15–18].

3. Результаты и обсуждение

Для графической репрезентации результатов расчета молекул антрацена и его производных, легированных фтором, хлором и бромом, использовалась программа GaussView. Затем для оптимизации структуры молекул применялся метод DFT с использованием базового набора B3LYP/6-311G, который позволяет учитывать конфигурации с низкой энергией (т. е. базового набора с наименьшей энергией [19–21]).

3.1. Молекулярные орбитали (МО) и анализ плотности состояний (ПС)

Анализ МО и ПС играет ключевую роль в понимании электронной структуры материала [22–24]. МО описывают распределение электронов внутри молекул, а анализ ПС даёт представление о распределении электронов в атоме по энергетическим уровням (рис. 1, 2). Энергетическая щель, примером которой является разница между энергиями высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO) и низшей незанятой молекулярной орбитали (LUMO), существенно влияет на реакционную способность и оптические свойства материалов [25, 26]. Например, в случае с антраценом, легированным галогеном, зазор между HOMO и LUMO для нелегированной молекулы составляет 3.5785 эВ. При замещении

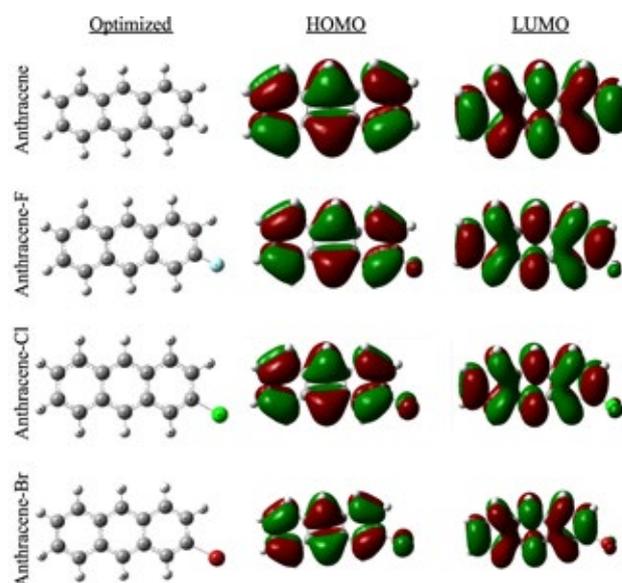


Рис. 1. Оптимизированные структуры и молекулярные орбитали антрацена и его структур, легированных галогенами

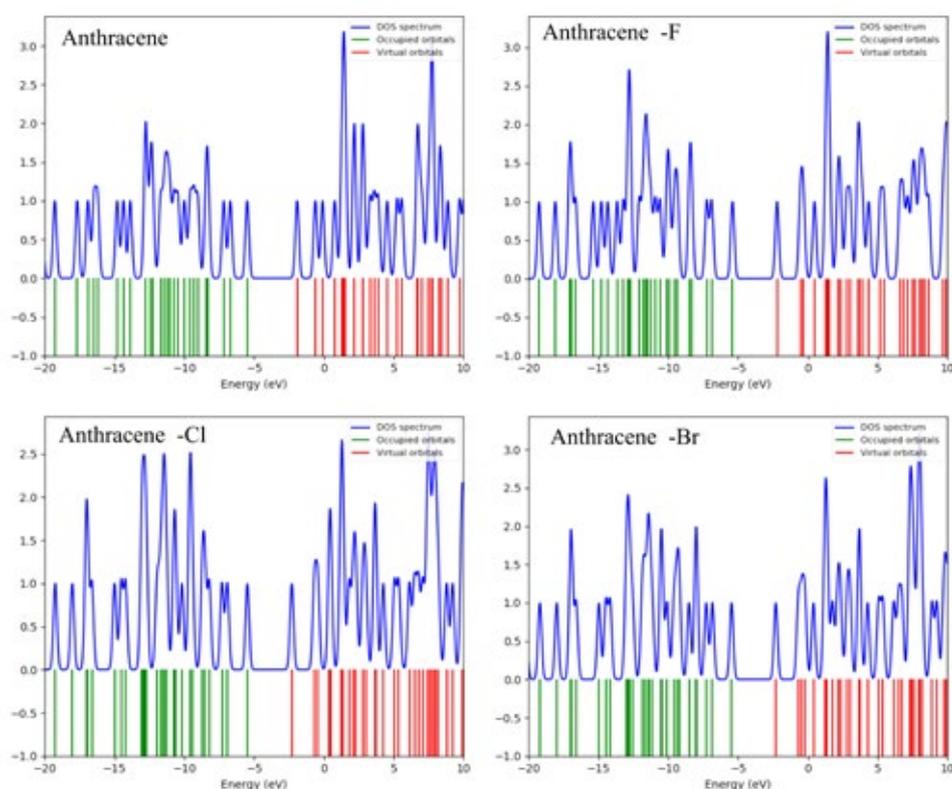


Рис. 2. Анализ плотности состояний антрацена и его галогенированных производных

фтором, хлором или бромом зазор уменьшается на 0.0069, 0.0224 и 0.0301 эВ соответственно за счет перераспределения электронов. Такого рода анализ МО, ПС и величины энергетической щели дает наиболее полное представление о характере электронных переходов, реакционной способности и оптических свойствах молекул и материалов [27, 28]. На рис. 2 показано, что структуры, легированные галогенами, имеют более высокую плотность состояний, чем чистый антрацен, что означает, что они имеют больше доступных электронных состояний на данном энергетическом уровне. Это может влиять на их электрические и оптические свойства.

Квантово-химические параметры антрацена и его галогензамещенных производных систематически изменяются в зависимости от размера атома галогена (табл. 1). Например, полная энергия соединений уменьшается с увеличением атома галогена [29] с -14684.7709 эВ для антрацена до -84714.4531 эВ для галогенированного антрацена, содержащего бром. Это связано с тем, что атомы галогенов имеют больше электронов. Легирование антрацена галогенами приводит к уменьшению E_{HOMO} и E_{LUMO} . Данный эффект обусловлен более высокой электроотрицательностью атомов галогена, приводящей к отталкива-

нию электронов от ароматического кольца. Следовательно, ΔE (зазор HOMO-LUMO) соединений уменьшается в ряду $C_{14}H_{10} > C_{14}H_9F > C_{14}H_9Cl > C_{14}H_9Br$, что указывает на рост поляризуемости с увеличением размера атомов галогена [30–32].

Потенциал ионизации (I) и сродство к электрону (A) антрацена и его галогенпроизводных увеличиваются в зависимости от размера атома галогена от 5.4899 эВ и 1.9114 эВ для антрацена до 5.6988 эВ и 2.1504 эВ для $C_{14}H_9Br$ соответственно. Это связано с более низкими энергиями HOMO и LUMO, которые влияют на легкость удаления и присоединения электронов [33]. Химическая жесткость (η) и мягкость (S) антрацена и его галогенпроизводных обратно пропорциональны размеру атома галогена [34]. Значения η уменьшаются с 1.7892 эВ для антрацена до 1.7742 эВ для $C_{14}H_9Br$ из-за меньшего зазора HOMO-LUMO и более высокой поляризуемости. Значения S увеличиваются с 0.5589 эВ⁻¹ для антрацена до 0.5636 эВ⁻¹ для $C_{14}H_9Br$ из-за меньшего зазора HOMO-LUMO и более высокой реакционной способности. Электрофильность (ω) и нуклеофильность (Nu) антрацена и его производных изменяются в зависимости от легирования галогеном. Значения ω демонстрируют тенденцию к возрастанию от 3.8269 эВ для антра-

цена до 4.3407 эВ для $C_{14}H_9Br$ из-за повышенной электрофильной природы галогенов. Значения N_i соответственно демонстрируют нисходящую тенденцию [35, 36]. Различные галогенные заместители (F, Cl, Br) приводят к изменению электронных свойств соединений, воздействуя на такие параметры, как π -дативное (back-donation) электронное взаимодействие ΔE и долю переносимых электронов $\Delta N(Fe)$. Конкретные эффекты зависят от природы атома галогена и электронных взаимодействий внутри его молекулярной структуры.

3.2. Оптическая спектроскопия

Расчет энергии молекул проводился с использованием программного пакета Gaussian. Оптимизация структуры молекул осуществлялась с помощью базового набора 6-311G(d,p). Для анализа электронных переходов и спектров поглощения применялся метод функционала плотности и приближение Хартри–Фока (ХФ) [37–39]. На рис. 3 показано изменение коэффициента поглощения в зависимости от длины волны падающего света. При этом более высокие коэффициенты соответствуют большему поглощению света.

Антрацен характеризуется рядом сопряженных двойных связей, которые придают ему определенные свойства, в частности, способность поглощать ультрафиолетовый свет [40–42].

Легирование антрацена первыми тремя галогенами увеличивает электронную плотность молекулярных орбиталей HOMO и LUMO. В результате уменьшается энергетическая щель между орбиталями HOMO и LUMO и меняются оптические свойства молекулы антрацена. Следовательно, электроны орбитали HOMO легированных молекул осуществляют переход между HOMO и LUMO при более низкой частоте и большей длине волны [43]. Данное явление увеличивает вероятность поглощения видимого света легированными молекулами (рис. 3). В результате легированный антрацен демонстрирует более выраженную окрашенность по сравнению с нелегированными молекулами (т. е. $\lambda = 382.8, 384.3, 387$ и 430.2 нм $C_{14}H_{10}, C_{14}H_9F, C_{14}H_9Cl$ и $C_{14}H_9Br$ соответственно).

3.3. Инфракрасная (ИК) спектроскопия

Расчет энергий молекул проводился с использованием программного пакета Gaussian. Оптимизированные структуры молекул были полу-

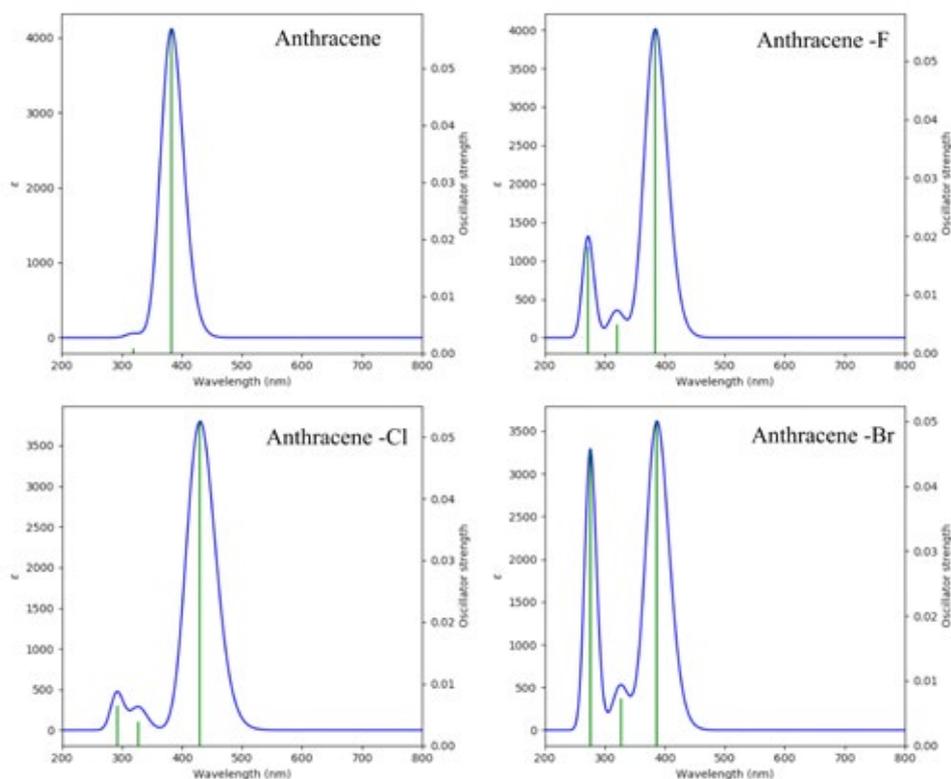


Рис. 3. Спектры поглощения излучения в видимом диапазоне для антрацена и его галогенсодержащих производных

чены с помощью базисного набора 6-311G(d,p) [40, 44].

Идентификация сопряженных колец в структуре антрацена проводилась на основе характерных валентных колебаний связи С–Н. Примечательно, что для ПАУ валентные колебания С–Н обычно наблюдаются в области 3100 см^{-1} [45–49]. В данном исследовании дается теоретическая оценка колебательных мод для связи С–Н в диапазоне $3154\text{--}3188\text{ см}^{-1}$ (рис. 4).

Исследование влияния легирования галогенами на инфракрасные (ИК) спектры антрацена выявило ряд модификаций. Первоначально введение атомов галогенов вызывает сдвиги в положениях пиков поглощения, что указывает на изменение характера молекулярных колебаний и прочности связей (например, С=СН в не легированном антраcene при $3154\text{--}3188\text{ см}^{-1}$ смещается к $3295\text{--}3321\text{ см}^{-1}$ в антраcene, легированном фтором). Более того, появляются новые полосы поглощения, указывающие на образование новых колебательных мод и функциональных групп. Исследование также показало изменение интенсивности и ширины зоны для отдельных пиков поглощения, что указывает на

изменение степени гибкости и жесткости молекул. Примечательно, что присутствие атомов галогена приводит к появлению отчетливых пиков ИК-поглощения, связанных с самими галогенными группами. В совокупности результаты анализа позволяют составить представление об изменениях, вызванных галогенированием, и демонстрируют, как эти изменения влияют на ИК-спектры молекул антрацена.

3.4. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

На рис. 5 показаны теоретически рассчитанные структуры Н-ЯМР и С-ЯМР как для чистого антрацена, так и для его производных, легированных первыми тремя элементами галогенной группы. Расчеты спектров ЯМР выполнены с использованием программного пакета Gaussian 09. Диапазон экранирования чистого антрацена составляет от -50 до 100 м.д. [24]. Примечательно, что введение фтора вызывает сдвиг м.д. в диапазоне от -100 до 300 м.д. Подобные изменения в миллионных долях наблюдались также при использовании хлора и варьировались в пределах от -200 до 700 м.д. С введением брома сдвиг м.д. усилился и составил от -500 до 2000 м.д. Эта

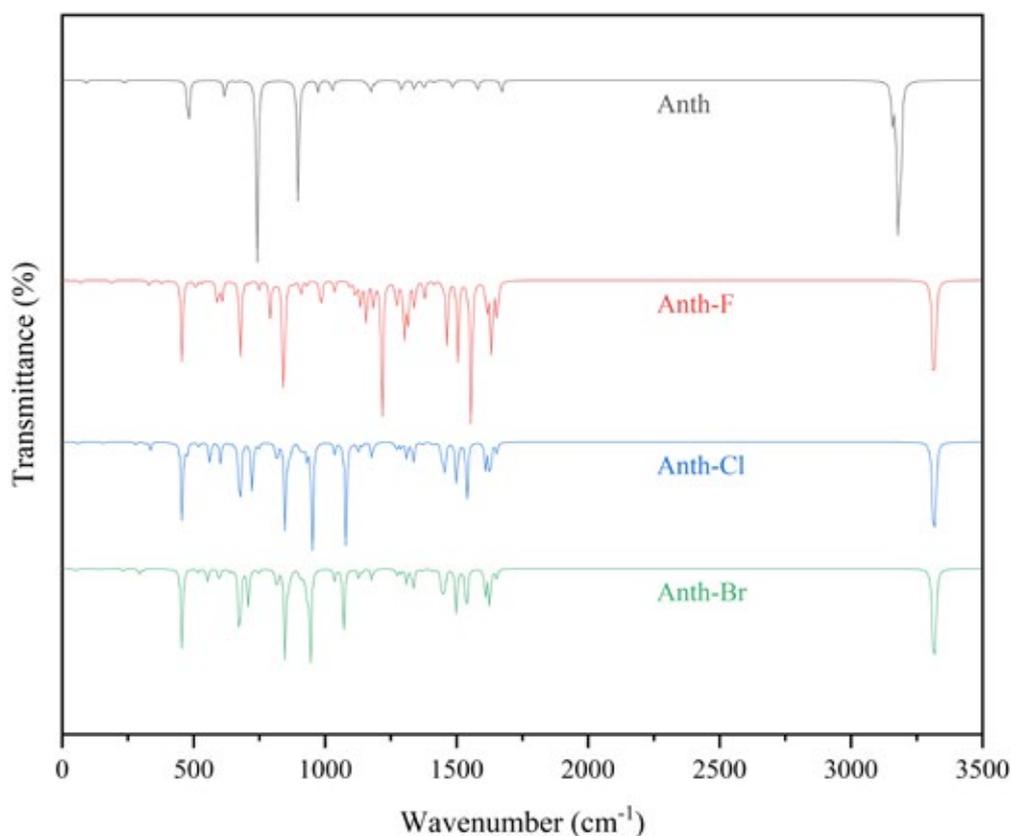


Рис. 4. ИК-спектр антрацена и его производных, галогенированных F, Cl, и Br

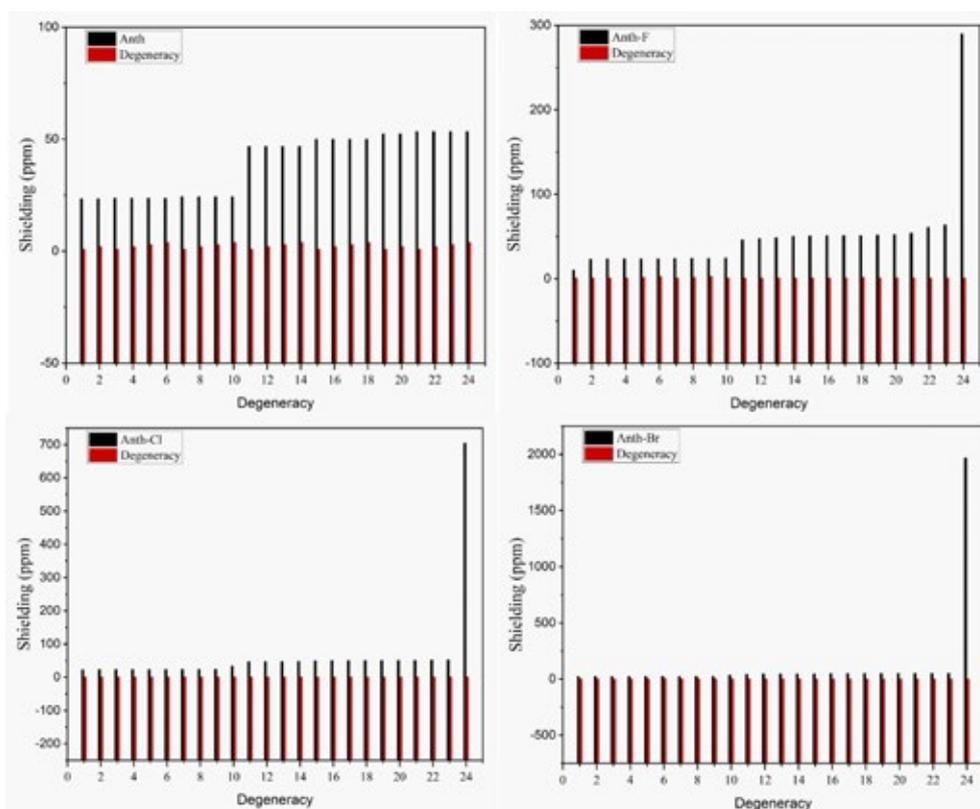


Рис. 5. ЯМР антрацена и его галогенсодержащих производных

тенденция указывает на расширение диапазона экранирования, соответствующее росту электроотрицательности галогенов. На рис. 5 показаны исходные пики ЯМР нелегированного антрацена с большим количеством углеродных резонансов в сильном поле и меньшим количеством резонансов в слабом поле. Введение фтора привело к заметному изменению ориентации молекул. Отчетливый средний пик фтора возникает при 290.128 м.д., в то время как химическое окружение атомов углерода и водорода претерпело изменения из-за индукционного эффекта и под влиянием соседних элементов структуры. Аналогичная картина наблюдалась при использовании хлора и брома, для которых пики наблюдались при 704.749 и 1968.174 м.д. соответственно. Данные результаты подчеркивают линейную зависимость между пиками ЯМР, генерируемыми соединениями семейства галогенов в антраcene, и их электроотрицательностью.

3.5. Карта потенциальной энергии и распределение заряда

Карта потенциальной энергии и распределение заряда существенно влияют на ориентацию молекул, а также их оптические и электрические свойства [50–52]. На рис. 6 представлены

карты потенциальной энергии антрацена и его галогенсодержащих производных. Данные трёхмерные карты демонстрируют, как меняется распределение зарядов внутри молекулы. Области с высокой и низкой плотностью заряда обозначены на картах разными цветами. Распределение заряда рассчитывается как суммарный заряд каждого атома или группы атомов в молекуле. Стрелками на рис. 6 обозначены направление векторов и величина дипольных моментов каждой молекулы. Дипольный момент — это векторная величина, которая характеризует полярность молекулы или расстояние между положительными и отрицательными зарядами в молекуле. Более высокий дипольный момент свидетельствует о большей полярности молекулы.

Для антрацена характерно симметричное распределение заряда и отсутствие суммарного дипольного момента, как показано на рис. 6 и в табл. 1. Т. е. молекула антрацена представляет собой неполярную молекулу без суммарного заряда. Однако при легировании антрацена галогенами, такими как фтор, хлор или бром, распределение заряда и полярность резко изменяются. Галогены более электроотрицательны, чем углерод и водород [53], и, следовательно, они притягивают к себе больше электронов. В результа-

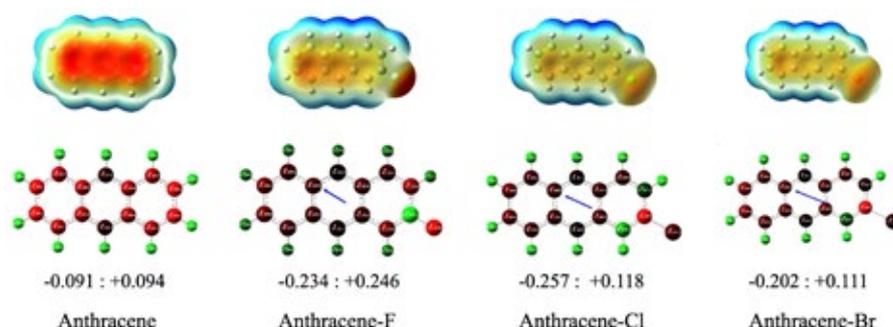


Рис. 6. Карта распределения электростатического потенциала и распределение заряда антрацена и его структур, легированных галогенами

Таблица 1. Значения квантово-химических параметров исследуемых соединений

Квантово-химические параметры	C ₁₄ H ₁₀	C ₁₄ H ₉ F	C ₁₄ H ₉ Cl	C ₁₄ H ₉ Br
Полная энергия (эВ)	-14684.7709	-17385.8899	-27191,7283	-84714.4531
E _{НОМО} (эВ)	-5.4899	-5.6231	-5.7072	-5.6988
E _{ЛУМО} (эВ)	-1.9114	-2.0515	-2.1511	-2.1504
ΔE (эВ)	3.5785	3.5716	3.5561	3.5484
Потенциал ионизации, I (эВ)	5.4899	5.6231	5.7072	5.6988
Сродство к электрону, A (эВ)	1.9114	2.0515	2.1511	2.1504
Химическая жёсткость, η (эВ)	1.7892	1.7858	1.7780	1.7742
Химическая мягкость, S (эВ ⁻¹)	0.5589	0.5600	0.5624	0.5636
Электроотрицательность, χ (эВ)	3.7006	3.8373	3.9292	3.9246
Химический потенциал, μ (эВ)	-3.7006	-3.8373	-3.9292	-3.9246
Электрофильность, ω (эВ)	3.8269	4.1228	4.3414	4.3407
Нуклеофильность, Nu (эВ ⁻¹)	0.2613	0.2426	0.2303	0.2304
π-дативное (back-donation) электронное взаимодействие, ΔE	-0.4473	-0.4464	-0.4445	-0.4436
Доля перенесенных электронов, ΔN	2.9517	2.8239	2.7300	2.7282
Дипольный момент (формула Дебая), μD	0.0000	1.7247	2.3449	2.2182

те происходит смещение электронной плотности от углеродных колец к атому галогена, что в свою очередь приводит к асимметричному распределению заряда и образованию суммарного дипольного момента в молекуле. В табл. 1 показано, что наибольший дипольный момент характерен для антрацена, легированного хлором (2.3449), за ним следуют антрацен, легированный бромом (2.2182), и антрацен, легированный фтором (1.7247). Это означает, что молекулы антрацена, легированного хлором, наиболее полярны и обладают большей реакционной способностью по сравнению с остальными образцами на рис. 6.

3.6. Приведенный градиент плотности и нековалентные взаимодействия

Использование приведенного градиента плотности (reduced density gradient, RDG) и мето-

да идентификации нековалентных взаимодействий (noncovalent interactions, NCI) произвело революцию в исследовании слабых межмолекулярных взаимодействий. Приведенный градиент плотности является надежным инструментом, позволяющим установить наличие или отсутствие нековалентных взаимодействий. RDG — это безразмерный параметр, который объединяет плотность и ее производную. Для создания диаграмм рассеяния RDG в уравнении (1) использовалась программа Multiwfn. Изоповерхности были получены в программе VMD:

$$RDG(r) = \frac{1|\nabla\rho(r)|}{2(3\pi r^2)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}(r)} \quad (1)$$

При анализе NCI устанавливалось пороговое значение изоповерхности 0.5 ат. ед. в пре-

делах диапазона изоповерхности RDG от -0.035 до 0.02 ат. ед., как показано на рис. 7. Дальнейший анализ основывался на результатах графической репрезентации, где функция $\rho(r)$ соответствует знаку λ_2 , что позволяет уточнить характер молекулярных взаимодействий. Полярность $(\lambda_2)\rho$ позволяет сделать следующее предположение: отрицательное значение указывает на взаимное притяжение, а положительное значение свидетельствует об отталкивающих, несвязанных взаимодействиях. Диаграммы рассеяния, представленные на рис. 7, отражают сложность данных взаимодействий. Путем расслоения пиков на основе знака $(\lambda_2)\rho$ получаем отдельные

зоны с цветовой кодировкой: красный для сильного отталкивания, зеленый для слабого притяжения (Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия) и синий для сильных межмолекулярных взаимодействий, в частности для прочных водородных связей. Полученные результаты подчеркивают ключевую роль методологий RDG и NCI в расшифровке сложной динамики межмолекулярных взаимодействий [54–58].

Для образцов, содержащих фтор, концентрация точек на графике была выше, чем для других соединений. Это указывает на то, что слабые водородные связи и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия внутри фторсодержащих соедине-

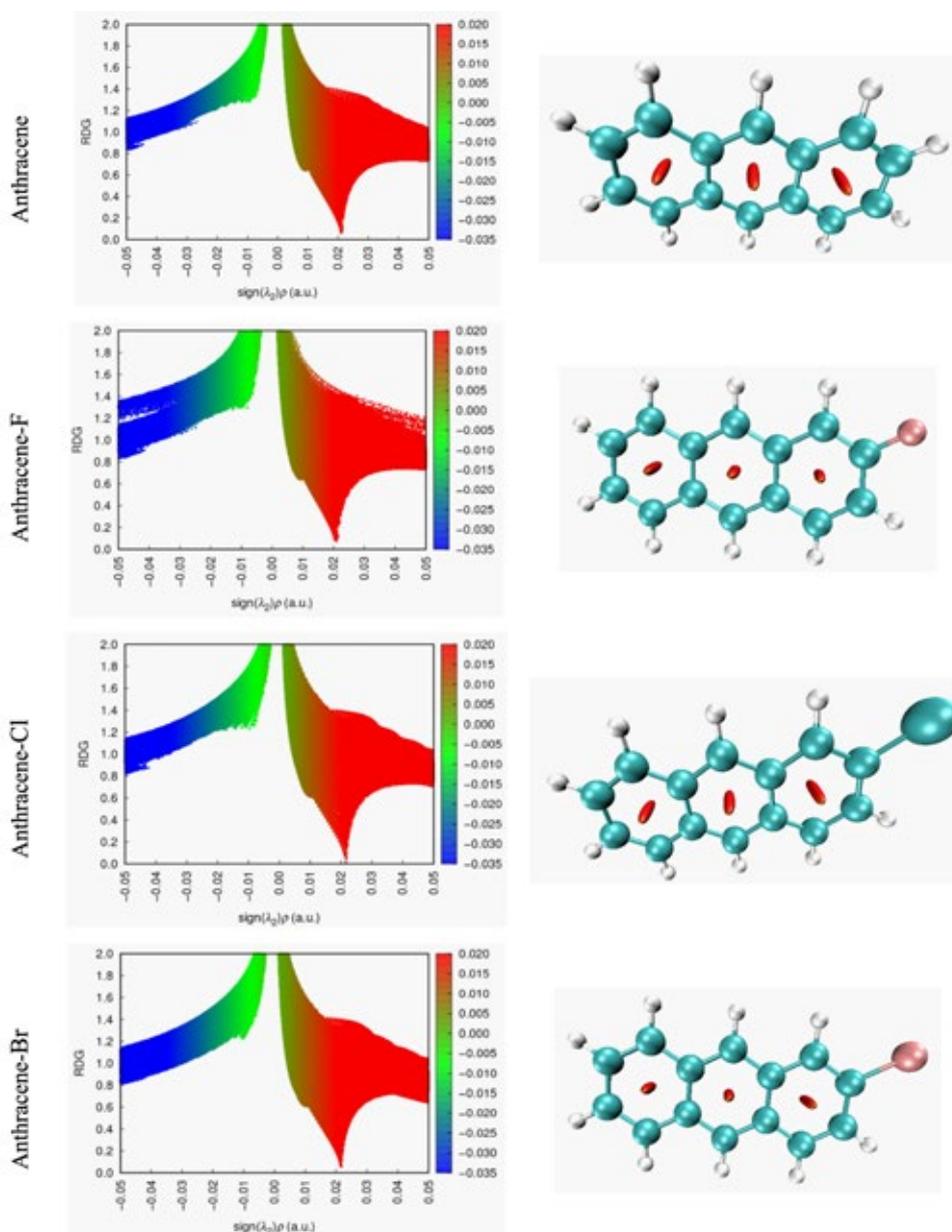


Рис. 7. Анализ RDG исследуемых соединений – слабые и сильные взаимодействия

ний более устойчивы. Это также подтверждается красными областями на рис. 7, которые локализованы внутри ароматических колец и соответствуют сильным отталкивающим взаимодействиям. Кроме того, на рис. 7 появляется зеленая изоповерхность, связанная с соединением антрацена и также указывающая на наличие Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Расположение данной изоповерхности подтверждает наличие этих взаимодействий. Вместе с тем это свидетельствует о слабой водородной связи и дополнительных водородных контактах (Н–Н).

Оценка потенциала соединения в качестве лекарственного средства предполагает определенную последовательность действий и часто включает в себя расчет значений свойств исследуемых структур с использованием программного обеспечения Molinspiration с целью установления соответствия «правилу пяти» Липинского. Данное правило получило широкое распространение и предполагает, что эффективные лекарственные средства должны соответствовать следующим критериям: менее пяти доноров водородных связей; менее десяти акцепторов водородных связей; молярная рефракция от 40 до 160; площадь полярной поверхности молекулы менее 140 Å²; молекулярная масса менее 500; и менее десяти вращающихся связей [59, 60].

В табл. 2 показано, как изменяются молекулярные свойства антрацена и его галогенпроизводных в зависимости от типа присоединенного галогена. Молекулярная масса антрацена увеличивается с увеличением размера и полярности галогена, что делает его менее летучим и плотным. При добавлении фтора появляется один дополнительный акцептор водородных связей, что усиливает водородные связи и растворимость антрацена. Площадь полярной поверхности молекулы антрацена и его производных остается нулевой, что указывает на низ-

кую полярность и высокую проницаемость. Эти свойства определяют химическое и биологическое поведение данных молекул.

3.7. *Натуральный анализ заселенностей (NBO)*

Используя метод B3LYP/6–31G(d, p), мы провели детальное исследование конфигурации NBO рассматриваемого соединения. Основное внимание уделялось выяснению взаимодействия между орбиталями льюисовского и нельюисовского типа, внутримолекулярным и межмолекулярным водородным связям, а также дисперсии π-электронов. Энергия стабилизации (мера делокализации связей) оценивалась с использованием энергии второго порядка для отдельных донорных NBO (*i*) и акцепторных NBO (*j*) в уравнении (2), в результате чего получали значения *E*(2), отражающие делокализацию электронов. Математически это выражается уравнением [61–65]:

$$E^{(2)}q = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i, j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \tag{2}$$

Здесь *q_i* обозначает заселенность орбитали донора, ϵ_j и ϵ_i представляют собой диагональные элементы, а *F*(*i, j*) означает элементы матрицы Фока, характеризующей взаимодействие орбиталей. В табл. 3 представлены результаты детального анализа матрицы Фока, проведенного на основе теории возмущений второго порядка для ряда соединений, в частности антрацена и его производных: антрацен (нейтральный), антрацен (+Cl), антрацен (+Br) и антрацен (+F). Таблица демонстрирует характер взаимодействий между донорными и акцепторными NBO и отражает значения *E*(2), которые соответствуют значительным энергиям стабилизации. Более того, она демонстрирует различия в энергии (*E*(*j*)–*E*(*i*)) в атомных единицах и связанных с ними значениях *F*(*i, j*) в

Таблица 2. Оценка параметров изученных соединений, рассчитанная в программе Molinspiration

Дескрипторы	Антрацен				Ожидаемый диапазон
	Нейтральный	+Cl	+Br	+F	
Донор водородной связи (HBD)	0	0	0	0	5
Акцепторы водородной связи (HBA)	0	0	0	1	10
Молярная рефракция	61.45	66.46	69.15	61.41	40–160
Площадь полярной поверхности (PSA), Å ²	0.00	0.00	0	0	140
Молекулярная масса	178.23	212.67	257.13	196.22	500
Количество вращающихся связей	0	0	0	0	10

Таблица 3. Анализ матрицы Фока на основе теории возмущений второго порядка

Антрацен (нейтральный)				
Донорская NBO (<i>i</i>)	Акцепторная NBO (<i>j</i>)	<i>E</i> (2) ккал/моль	<i>E</i> (<i>j</i>)– <i>E</i> (<i>i</i>) ат. ед.	<i>F</i> (<i>i,j</i>) ат. ед.
π C 1 – C 2	π^* C 3 – C 4	17.63	0.28	0.063
π C 1 – C 2	π^* C 9 – C 10	18.4	0.29	0.068
σ C 1 – H 7	σ^* C 5 – C 6	4.96	1.04	0.064
π C 9 – C 10	π^* C 1 – C 2	17.17	0.3	0.066
π C 9 – C 10	π^* C 11 – C 12	16.43	0.3	0.063
σ C 9 – H 13	σ C 2 – C 3	4.59	1.04	0.062
π C 18 – C 19	LP (1) C 5	35.32	0.16	0.085
LP (1) C 5	π^* C 3 – C 4	69.28	0.14	0.106
LP (1) C 5	π^* C 18 – C 19	52.46	0.14	0.099
LP*(1) C 6	π^* C 1 – C 2	69.27	0.14	0.106
Антрацен (+Cl)				
π C 1 – C 2	π^* C 9 – C 10	21.32	0.28	0.071
σ C 1 – H 7	σ^* C 5 – C 6	4.65	1.1	0.064
σ C 2 – C 9	σ^* C 2 – C 3	4.76	1.26	0.069
σ C 6 – C 17	σ^* C 20 – Cl 24	5.09	0.83	0.058
π C 11 – C 12	π^* C 9 – C 10	19.14	0.28	0.066
π C 18 – C 19	π^* C 4 – C 5	18.92	0.29	0.069
LP*(1) C 3	π^* C 1 – C 2	72.87	0.14	0.107
LP (1) C 6	π^* C 1 – C 2	67.29	0.14	0.104
LP (1) C 6	π^* C 17 – C 20	78.61	0.12	0.106
π^* C 17 – C 20	π^* C 18 – C 19	191.31	0.01	0.077
Антрацен (+Br)				
σ C 1 – C 6	σ^* C 5 – C 6	4.85	1.26	0.07
σ C 6 – C 17	σ^* C 20 – Br 24	5.23	0.78	0.057
π C 9 – C 10	π^* C 1 – C 2	19.86	0.29	0.07
π C 11 – C 12	π^* C 9 – C 10	19.13	0.28	0.066
σ C 12 – H 16	σ^* C 2 – C 3	4.85	1.1	0.066
σ C 18 – C 19	σ^* C 20 – Br 24	5.32	0.79	0.058
LP*(1) C 3	π^* C 1 – C 2	72.77	0.14	0.107
LP (1) C 6	π^* C 17 – C 20	78.4	0.12	0.106
LP (3) Br 24	π^* C 17 – C 20	10.54	0.31	0.054
π^* C 17 – C 20	π^* C 18 – C 19	196.36	0.01	0.077
Антрацен (+F)				
π C 1 – C 6	π^* C 4 – C 5	17.39	0.28	0.063
π C 1 – C 6	π^* C 17 – C 20	18.45	0.28	0.066
σ C 1 – H 7	σ^* C 2 – C 3	4.97	1.04	0.064
σ C 4 – H 8	σ^* C 5 – C 6	5.01	1.04	0.065
π C 17 – C 20	π^* C 18 – C 19	15.31	0.31	0.062
π C 18 – C 19	π^* C 4 – C 5	15.86	0.3	0.065
LP*(1) C 2	π^* C 1 – C 6	69.7	0.14	0.105
LP*(1) C 2	π^* C 9 – C 10	51.66	0.14	0.098
LP (1) C 3	π^* C 11 – C 12	52.31	0.14	0.099
LP (3) F 24	π^* C 17 – C 20	19.73	0.44	0.087

атомных единицах, что также указывает на сложный характер взаимодействий внутри этих молекул. Так, для варианта антрацен (+Br) характерен существенный переход, поскольку орбиталь LP (3) Br 24 отдает электроны акцептору π^* C 17 – C 20, что приводит к формированию значительной энергии стабилизации – 78.61 ккал/моль. Этот переход подчеркивает силу межмолекулярных взаимодействий, что указывает на сильное сродство связывания между атомом Br и фенильным кольцом. По сравнению с остальными производными антрацен (+F) также демонстрирует особый характер взаимодействий. Здесь π C 1 – C 6 взаимодействует с π^* C 4 – C 5, что приводит к энергии стабилизации 17.39 ккал/моль. Это взаимодействие, хотя и энергетически выгодно, подчеркивает относительно более слабое влияние фтора по сравнению с другими заместителями, такими как хлор и бром.

3.8. Нелинейные оптические свойства

Нелинейные оптические материалы имеют первостепенное значение в сфере нелинейной оптики, а также в других промышленных приложениях, играя ключевую роль, в частности, в области информационных технологий. Оптимизация геометрии проводилась с помощью метода V3LYP/6-31G+(d,p) с последующим первоначальным статическим анализом. Вычисление трехмерного тензора, обозначаемого как (β_0) и представляющего начальную статическую гиперполяризуемость, проводилось на основе уравнений для его компонентов x, y и z (уравнение (3)). Эти компоненты позволяют определить общий статический дипольный момент (μ_t), среднюю поляризуемость (α_0) и начальную статическую гиперполяризуемость (β_0) [61, 66]:

$$\mu_t = \left[\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2 \right]^{1/2},$$

$$\alpha_t = \frac{(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})}{3}, \tag{3}$$

$$\beta_t = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyz} + \beta_{xzz} \beta_y = \beta_{yy} + \beta_{xy} + \beta_{yzz} \beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yzz}.$$

Примечательно, что значительные величины составляющих удельной поляризуемости и гиперполяризуемости указывают на выраженную дисперсию заряда в отдельных ориентациях [67, 68]. В табл. 4 представлены расчетные значения для соединений с различными заместителями (+Cl, +Br, +F), характеризующие их молекулярные дипольные моменты (μ), среднюю поляри-

Таблица 4. Нелинейные оптические свойства исследуемых соединений

Параметры	Антрацен			
	Нейтральный	+Cl	+Br	+F
μ_x	0.00	1.00	-0.91	0.16
μ_y	0.00	2.11	1.96	1.72
μ_z	0.00	0.00	0.00	0.00
μ_t	0.00	2.33	2.16	1.73
α_{xx}	-88.00	-82.73	-87.81	-73.86
α_{yy}	-70.76	-92.01	-93.64	-85.13
α_{zz}	-71.35	-99.63	-105.33	-91.38
α_0	-76.70	-91.46	-95.59	-83.46
$\alpha(esu) * 10^{-24}$	-11.37	-13.55	-14.17	-12.37
β_{xxx}	0.00	3.00	26.22	-13.72
β_{xyy}	0.00	16.86	3.93	17.15
β_{xzz}	0.00	-3.38	16.47	-6.69
β_x	0.00	16.48	46.62	-3.26
β_{yyy}	0.00	53.18	-64.00	-34.45
β_{xyx}	0.00	3.46	-30.20	4.96
β_{yzz}	0.00	-11.73	-53.29	16.86
β_y	0.00	44.91	-147.50	-12.63
β_{zzz}	0.00	0.00	0.00	0.00
β_{xxz}	0.00	0.00	0.00	0.00
β_{yyz}	0.00	0.00	0.00	0.00
β_z	0.00	0.00	0.00	0.00
$\beta_0(esu) * 10^{-33}$	0.00	47.84	154.69	13.4

зуемость (α_0) и начальную гиперполяризуемость (β_0). Эти значения, первоначально представленные в атомных единицах (ат. ед.), были для удобства сопоставительного анализа преобразованы в электростатические единицы. Примечательно, что дипольные моменты соединений (+Cl, +Br, +F) превосходят дипольные моменты молекулы мочевины ($\mu = 1.3732$ Д), часто используемой в качестве эталона в исследованиях нелинейных оптических материалов.

Что касается поляризуемости, результаты показывают, что антрацен проявляет более высо-

кую поляризуемость при воздействии положительного индукционного эффекта фтора, тогда как при положительном индукционном эффекте брома степень поляризуемости антрацена уменьшается. Для нелинейных оптических материалов величина (β_0) имеет существенное значение. Примечательно, что рассчитанные значения β_0 для исследованных соединений сравнительно ниже, чем эталонное значение мочевины ($343.272 \cdot 10^{-33}$ эл.-ст. ед.), что позволяет предположить, что эти соединения могут иметь ограниченный потенциал для практического применения в качестве нелинейных оптических материалов.

4. Выводы

В статье представлены результаты всестороннего исследования влияния галогенирования на антрацен. С использованием метода DFT были установлены особенности электронной структуры, реакционной способности и оптического поведения, поскольку данные параметры изменяются в присутствии атомов галогенов. Полученные результаты подчеркивают тонкую природу воздействия галогенов, таких как фтор, хлор и бром, на свойства и потенциал антрацена. Различные методы анализа, включающие метод молекулярных орбиталей, оптическую спектроскопию, анализ колебательных частот, анализ смещений в спектрах ЯМР, а также натуральный анализ заселенностей, в совокупности иллюстрируют сложный характер воздействия галогенирования. Представленное исследование выходит за рамки теоретических границ и охватывает практические сферы, предлагая взглянуть на достижения в медицине, экологии и органической электронике. Галогенирование с его преобразующими эффектами может быть использовано для улучшения свойств антрацена в целом ряде научных областей.

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. Rebaz O. Rashid R., Othman K. Exploring The Synthesis of 1,2,4-Triazole Derivatives: A

Comprehensive Review. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*. 2023;6(1): 43–56, <https://doi.org/10.54565/jphcfum.1263834>

2. Omar R. Koparir P., Koparir M. Synthesis of 1,3-thiazole derivatives. *Indian Drugs*. 2021;58(1): 7–19. <https://doi.org/10.53879/id.58.01.12427>

3. Tang M., Yu Q., Wang Z.,... Zhang F. L. Synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) via a transient directing group. *Organic Letters*. 2018;20(23): 7620–7623. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b03359>

4. Lawal A. T. and Fantke P. Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. *Cogent Environmental Science*. 2017;3(1): 1339841. <https://doi.org/10.1080/23311843.2017.1339841>

5. Ding Z. B. Tommasini M., Maestri M. A topological model for predicting adsorption energies of polycyclic aromatic hydrocarbons on late-transition metal surfaces. *Reaction Chemistry & Engineering*. 2019;4(2): 410–417. <https://doi.org/10.1039/c8re00229k>

6. Rebaz O. Ahmed L. Koparir P., Jwameer H. Impact of solvent polarity on the molecular properties of dimetridazole. *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*. 2022;9(2): 740–747. <https://doi.org/10.31202/ecjse.1000757>

7. Mccoull K. D. Rindgen D. Blair I. A. and Penning T. M. Synthesis and characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon o-quinone depurinating N7-guanine adducts. *Chemical Research in Toxicology*. 1999;12(3): 237–246, <https://doi.org/10.1021/tx980182z>

8. Sahoo B. M. Ravi Kumar B. V. V., Banik B. K., Borah P. Polyaromatic hydrocarbons (PAHs): structures, synthesis and their biological profile. *Current Organic Synthesis*. 2020;17(8): 625–640. <https://doi.org/10.2174/1570179417666200713182441>

9. Barbosa F., Jr. Rocha B. A., Souza M. C. O., ... Campiglia A. D. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Updated aspects of their determination, kinetics in the human body, and toxicity. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*. 2023;26(1): 28–65. <https://doi.org/10.1080/10937404.2022.2164390>

10. Palmer A. J. Ghani R. A. Kaur N. Phanstiel O., Wallace H. M. A putrescine–anthracene conjugate: a paradigm for selective drug delivery. *Biochemical Journal*. 2009;424(3): 431–438. <https://doi.org/10.1042/BJ20090815>

11. Koparir P., Parlak A. E., Karatepe A., Omar R. A. Elucidation of potential anticancer, antioxidant and antimicrobial properties of some new triazole compounds bearing pyridine-4-yl moiety and cyclobutane ring. *Arabian Journal of Chemistry*. 2022;15(7): 103957. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103957>

12. Haritash A. K., Kaushik C. P. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;169(1-3): 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>
13. Abdel-Shafy H. I., Mansour M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2016;25(1): 107–123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
14. Li W., Wu S. Challenges of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in foods: Occurrence, risk, and formation. *Trends in Food Science & Technology*. 2023;131: 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.11.015>
15. Montgomery Jr. J. A., Frisch M. J., Ochterski J. W., Petersson G. A. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies. *The Journal of Chemical Physics*. 1999;110(6): 2822–2827. <https://doi.org/10.1063/1.477924>
16. Rasul H. H., Mamad D. M., Azeez Y. H., Omer R. A., Omer K. A. Theoretical investigation on corrosion inhibition efficiency of some amino acid compounds. *Computational and Theoretical Chemistry*. 2023;1225: 114177. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114177>
17. Omer R. A. Koparir P., Ahmed L. Theoretical determination of corrosion inhibitor activities of 4-allyl-5-(pyridin-4-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol-thione tautomerism. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2022;29(1): 75–81. <https://doi.org/10.56042/ijct.v29i1.51231>
18. Omer R., Koparir P., Koparir M., Rashid R., Ahmed L., Hama J. Synthesis, Characterization and DFT Study of 1-(3-Mesityl-3-methylcyclobutyl)-2-((4-phenyl-5-(thiophen-2-yl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl)thio)ethan-1-one. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2022;58(5): 1077–1089. <https://doi.org/10.1134/S2070205122050185>
19. Costa A. C., Jr. Ondar G. F., Versiane O., ... Tellez Soto C. A. DFT: B3LYP/6-311G (d, p) vibrational analysis of bis-(diethyldithiocarbamate)zinc (II) and natural bond orbitals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013;105: 251–258. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.11.097>
20. Tirado-Rives J., Jorgensen W. L. Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2008;4(2): 297–306. <https://doi.org/10.1021/ct700248k>
21. Nasidi I. I., Kaygili O., Majid A., Bulut N., Alkhedher M., ElDin S. M. Halogen doping to control the band gap of ascorbic acid: A theoretical study. *ACS Omega*. 2022; 7(48): 44390–44397. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06075>
22. Dittmer D. C., Chang P. L., Davis F. A., Iwanami M., Stamos I. Takahashi K. Derivatives of thiacyclobutene (thiete). VI. Synthesis and properties of some thietes. *The Journal of Organic Chemistry*. 1972;37(8): 1111–1115. <https://doi.org/10.1021/jo00973a008>
23. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*. 1993;98(7): 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
24. Wilbur D., Manning W. B., Hilton B. D., Muschik G. M. Carbon-13 NMR of polycyclic aromatic compounds. 1-Methoxybenz[a]anthracene-7, 12-diones. *Organic Magnetic Resonance*. 1982;18(2): 63–67. <https://doi.org/10.1002/mrc.1270180202>
25. Aihara J. Reduced HOMO–LUMO gap as an index of kinetic stability for polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*. 1999;103(37): 7487–7495. <https://doi.org/doi.org/10.1021/jp990092i>
26. Sun Z., Wu J. Open-shell polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(10): 4151–4160. <https://doi.org/10.1039/C1JM14786B>
27. Aziz S. B., Abdullah O. G., Hussein A. M., ... Mohammed A. R. Optical properties of pure and doped PVA:PEO based solid polymer blend electrolytes: two methods for band gap study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017;28: 7473–7479. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6437-1>
28. Sarmah A., Hobza P. Directly linked metalloporphyrins: a quest for bio-inspired materials. *Materials Advances*. 2020;1(6): 1895–1908. <https://doi.org/10.1039/d0ma00461h>
29. Lazarou Y. G., Prosmittis A. V., Papadimitriou V. C., Papagiannakopoulos P. Theoretical calculation of bond dissociation energies and enthalpies of formation for halogenated molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2001;105(27): 6729–6742. <https://doi.org/10.1021/jp010309k>
30. Tang M. L., Bao Z. Halogenated materials as organic semiconductors. *Chemistry of Materials*. 2011;23(3): 446–455. <https://doi.org/10.1021/cm102182x>
31. Akbas E., Othman K. A., Çelikezen F. Ç., ... Mardinoglu A. Synthesis and biological evaluation of novel benzylidene thiazolo pyrimidin-3(5H)-one derivatives. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2023: 1–18. <https://doi.org/10.1080/10406638.2023.2228961>
32. Wang D., Chen L., Shi C., ... Chen Y. Quantum spin Hall insulator in halogenated arsenene films with sizable energy gaps. *Scientific Reports*. 2016;6(1): 28487. <https://doi.org/10.1038/srep28487>
33. Janietz S., Bradley D., Grell M., Giebeler C., Inbasekaran M., Woo E. Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of

- poly(9,9-dioctylfluorene). *Applied Physics Letters*. 1998;73(17): 2453–2455. <https://doi.org/10.1063/1.122479>
34. Pearson R. G. Chemical hardness and density functional theory. *Journal of Chemical Sciences*. 2005;117: 369–377. <https://doi.org/10.1007/BF02708340>
35. Chattaraj P. K., Roy D. R. Update 1 of: electrophilicity index. *Chemical Reviews*. 2007;107(9): PR46–PR74. <https://doi.org/10.1021/cr078014b>
36. Mayr H., Patz M. Scales of nucleophilicity and electrophilicity: a system for ordering polar organic and organometallic reactions. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1994;33(9): 938–957. <https://doi.org/10.1002/anie.199409381>
37. Ceylan Ü., Tarı G. Ö., Gökce H., Açar E. Spectroscopic (FT–IR and UV–Vis) and theoretical (HF and DFT) investigation of 2-Ethyl-N-[(5-nitrothiophene-2-yl)methylidene]aniline. *Journal of Molecular Structure*. 2016;1110: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.01.019>
38. Esme A. Experimental (FT-IR, FT-Raman, and UV-Vis) and quantum chemical calculations on monomer and dimer structures of 1-hydroxy-2-naphthoic acid using the DFT and TD-DFT methods. *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)*. 2019;57(11): 822–835. Режим доступа: <http://op.niscpr.res.in/index.php/IJPAP/article/view/21985>
39. Jagdale B. S., Ashok Adole V., Bhavsing Pawar T., Desale B. S. Molecular structure, frontier molecular orbitals, MESP and UV–visible spectroscopy studies of ethyl 4-(3,4-dimethoxyphenyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate: a theoretical and experimental appraisal. *Material Science Research India*. 2020;17(Special issue 1): 13–26. <https://doi.org/10.13005/msri.17.special-issue1.04>
40. Li A., Draine B. Do the infrared emission features need ultraviolet excitation? The polycyclic aromatic hydrocarbon model in UV-poor reflection nebulae. *The Astrophysical Journal*. 2002;572(1): 232–237. <https://doi.org/10.1086/340285>
41. Arfsten D. P., Schaeffer D. J., Mulveny D. C. The effects of near ultraviolet radiation on the toxic effects of polycyclic aromatic hydrocarbons in animals and plants: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 1996;33(1): 1–24. <https://doi.org/10.1006/eesa.1996.0001>
42. Jones R. N. The ultraviolet absorption spectra of anthracene derivatives. *Chemical Reviews*. 1947;41(2): 353–371, <https://doi.org/10.1021/cr60129a013>
43. Makula P., Pacia M., Macyk W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-vis spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2018;9(23): 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>
44. Wodrich M. D., Corminboeuf C., Schreiner P. R., Fokin A. A., Schleyer P. v. R. How accurate are DFT treatments of organic energies? *Organic Letters*. 2007;9(10): 1851–1854. <https://doi.org/10.1021/ol070354w>
45. Swofford R. L., Long M. E., Albrecht A. C. C–H vibrational states of benzene, naphthalene, and anthracene in the visible region by thermal lensing spectroscopy and the local mode model. *The Journal of Chemical Physics*. 1976;65(1): 179–190. <https://doi.org/10.1063/1.432815>
46. Ricks A. M., Douberly G. E., Duncan M. A. The infrared spectrum of protonated naphthalene and its relevance for the unidentified infrared bands. *The Astrophysical Journal*. 2009;702(1): 301–306. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/702/1/301>
47. Szczepanski J., Vala M., Talbi D., Parisel O., Ellinger Y. Electronic and vibrational spectra of matrix isolated anthracene radical cations: Experimental and theoretical aspects. *The Journal of Chemical Physics*. 1993;98(6): 4494–4511. <https://doi.org/10.1063/1.465009>
48. McClellan A. L., Pimentel G. C. Vibrational assignment and thermodynamic properties of naphthalene. *The Journal of Chemical Physics*. 1955;23(2): 245–248. <https://doi.org/10.1063/1.1741948>
49. Srivastava A., Singh V. B. Theoretical and experimental studies of vibrational spectra of naphthalene and its cation. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 2007;45: 714–720.
50. Haenen H. T. M. Potential probe measurement analysis and charge distribution determination. *Journal of Electrostatics*. 1977;2: 203–222, [https://doi.org/10.1016/0304-3886\(77\)90054-7](https://doi.org/10.1016/0304-3886(77)90054-7)
51. Solano E. A., Mayer P. M. A complete map of the ion chemistry of the naphthalene radical cation? DFT and RRKM modeling of a complex potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics*. 2015;143(10). <https://doi.org/10.1063/1.4930000>
52. Pi X., Sun F., Gao J., ... Liu H. A new insight into the SO₂ adsorption behavior of oxidized carbon materials using model adsorbents and DFT calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019;21(18): 9181–9188. <https://doi.org/10.1039/c8cp07782g>
53. Modelli A., Mussoni L., Fabbri D. Electron affinities of polycyclic aromatic hydrocarbons by means of B3LYP/6-31+G* calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2006;110(20): 6482–6486. <https://doi.org/10.1021/jp0605911>
54. Domingo L. R., Aurell M. J., Pérez P., Contreras R. Quantitative characterization of the global electrophilicity power of common diene/dienophile pairs in Diels–Alder reactions. *Tetrahedron*. 2002;58(22): 4417–4423. [https://doi.org/10.1016/s0040-4020\(02\)00410-6](https://doi.org/10.1016/s0040-4020(02)00410-6)

55. Boukabcha N., Benmohammed A., Belhachemi M. H. M., ... Djafri A. Spectral investigation, TD-DFT study, Hirshfeld surface analysis, NCI-RDG, HOMO-LUMO, chemical reactivity and NLO properties of 1-(4-fluorobenzyl)-5-bromolindolin-2,3-dione. *Journal of Molecular Structure*. 2023;1285: 135492. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135492>
56. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*. 2012;33(5): 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
57. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*. 1996;14(1): 33–38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
58. Saidj M., Djafri A., Rahmani R., ... Chouaih A. Molecular structure, experimental and theoretical vibrational spectroscopy, (HOMO-LUMO, NBO) investigation, (RDG, AIM) analysis, (MEP, NLO) study and molecular docking of ethyl-2-[[4-ethyl-5-(quinolin-8-yloxymethyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl] sulfanyl] acetate. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2023;43(3): 2152–2176. <https://doi.org/10.1080/10406638.2022.2039238>
59. Walters W. P., Murcko M. A. Prediction of 'drug-likeness'. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2002;54(3): 255–271. [https://doi.org/10.1016/s0169-409x\(02\)00003-0](https://doi.org/10.1016/s0169-409x(02)00003-0)
60. Ursu O., Rayan A., Goldblum A., Oprea T. I. Understanding drug-likeness. *WIREs Computational Molecular Science*. 2011;1(5): 760–781. <https://doi.org/10.1002/wcms.52>
61. Ranjith P., Ignatious A., Panicker C. Y., ... Anto P. Synthesis, spectroscopic characterization, DFT, molecular docking and in vitro antibacterial potential of novel quinoline derivatives. *Journal of Molecular Structure*. 2022;1264: 133315. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131217>
62. Sumathi D., Thanikachalam V., Bharanidharan S., Saleem H., Babu N. R. Vibrational Characterization and Molecular Electronic Investigations of 2-acetyl-5-methylfuran using FT-IR, FT-Raman, UV-VIS, NMR, and DFT Methods. *Journal of Fluorescence*. 2022;32: 1005–1017. <https://doi.org/10.1007/s10895-022-02903-8>
63. Abbas T., Bendjeddou A., Villemin D. Structure, electronic properties, NBO, NLO and chemical reactivity of bis (1, 4-dithiafulvalene) derivatives: functional density theory study. *International Journal of Advanced Chemistry*. 2017;6(1): 18–25. <https://doi.org/10.14419/ijac.v6i1.8668>
64. Villemin D., Abbas T., Bendjeddou A. Molecular structure, HOMO, LUMO, MEP, natural bond orbital analysis of benzo and anthraquinodimethane derivatives. *Pharmaceutical and Biological Evaluations*. 2018;5(2): 27. <https://doi.org/10.26510/2394-0859.pbe.2018.04>
65. Abbas T., Bendjeddou A., Villemin D. Molecular structure, NBO analysis, first hyper polarizability, and homo-lumo studies of π -extended tetrathiafulvalene (EXTTF) derivatives connected to π -nitro phenyl by density functional method. *International Journal of Advanced Chemistry*. 2018;6(1): 114. <https://doi.org/10.14419/ijac.v6i1.11126>
66. Obot I., Macdonald D., Gasem Z. Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview. *Corrosion Science*. 2015;99: 1–30. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.037>
67. Khan M. U., Khalid M., Asim S., ... Imran M. Exploration of nonlinear optical properties of triphenylamine-dicyanovinylene coexisting donor- π -acceptor architecture by the modification of π -conjugated linker. *Frontiers in Materials*. 2021;8: 719971. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.719971>
68. Al-Shamiri H. A. S., Sakr M. E. M., Abdel-Latif S. A., ... Elwahy A. H. M. Experimental and theoretical studies of linear and non-linear optical properties of novel fused-triazine derivatives for advanced technological applications. *Scientific Reports*. 2022;12(1): 19937. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22311-z>

Информация об авторах

Хдир Ахмед Осман, магистр наук (органическая химия), преподаватель кафедры химии факультета науки и здравоохранения, Университет Кой (Курдистан, Ирак).

<https://orcid.org/0000-0002-7763-2976>
khdr.ahmed@koyauniversity.org

Юсиф Хусейн Азиз, магистр наук (материаловедение), преподаватель кафедры физики Университета Халабджи (Ирак).

<https://orcid.org/0000-0001-5357-7856>
yousif.husain@uoh.edu.iq

Резаз Анвар Омер, доктор наук (органическая химия), заведующий кафедрой химии факультета науки и здравоохранения, Университет Кой (Курдистан, Ирак).

<https://orcid.org/0000-0002-3774-6071>
rezaz.anwar@koyauniversity.org

Резаз Обейд Карим, магистр наук (общая физика), преподаватель кафедры физики факультета естественных наук физического факультета, Университет Халабджи (Курдистан, Ирак).

<https://orcid.org/0000-0001-6273-1309>
rezaz.kareem@uoh.edu.iq

Поступила в редакцию 16.12.2023; одобрена после рецензирования 14.03.2024; принята к публикации 15.03.2024; опубликована онлайн 25.06.2024.

Перевод на русский язык Дымант Юлии Александровны



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 554.015.4:621.372.8

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11940>

**Влияние влажности бензойной кислоты
на процесс протонного обмена в кристаллах ниобата лития**

И. В. Петухов[✉], В. И. Кичигин, А. Р. Корнилицын, А. С. Якимов

ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
ул. Букирева, 15, Пермь, 614990, Российская Федерация

Аннотация

Цель данной работы – изучение влияния примесей воды в бензойной кислоте, используемой в качестве источника протонов при проведении протонного обмена на кристаллах ниобата лития, на процесс формирования протонообменных волноводов, их структуру и фазовый состав.

Для проведения исследований использовались методы призмного ввода, рентгеноструктурного анализа, спектроскопии ИК-поглощения, оптической микроскопии в поляризованном свете. Установлено, что увеличение содержания влаги в бензойной кислоте оказывает влияние на оптические характеристики волноводов, несколько увеличивает напряжения (деформации) протонообменных слоев. Последующий отжиг в значительной мере выравнивает характеристики волноводов.

При проведении протонного обмена следует учитывать содержание влаги в бензойной кислоте для получения воспроизводимых и стабильных характеристик интегрально-оптических устройств с протонообменными волноводами.

Ключевые слова: ниобат лития, протонный обмен, волновод, структура, фазовый состав, бензойная кислота, расплав, влажность

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

Для цитирования: Петухов И. В., Кичигин В. И., Корнилицын А. Р., Якимов А. С. Влияние влажности бензойной кислоты на процесс протонного обмена в кристаллах ниобата лития. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 295–303. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11940>

For citation: Petukhov I. V., Kichigin V. I., Kornilitsyn A. R., Yakimov A. S. The influence of benzoic acid moisture on the proton exchange process in lithium niobate crystals. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 295–303. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11940>

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

© Петухов И. В., Кичигин В. И., Корнилицын А. Р., Якимов А. С., 2024



1. Введение

Протонный обмен (ПО) – одна из основных современных технологий получения оптических волноводов в кристаллах ниобата лития (НЛ) для изготовления различных интегрально-оптических устройств [1, 2]. Наиболее широко применяемым источником протонов при ПО служит бензойная кислота (БК) [3–5]. При погружении НЛ в расплавленную БК часть ионов лития в поверхностном слое кристалла LiNbO_3 замещается ионами водорода, и образуется твердый раствор $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$. Глубина проникновения протонов в LiNbO_3 в зависимости от условий колеблется от долей мкм до нескольких мкм. В результате ПО показатель преломления n_e поверхностного (протонообменного) слоя кристалла увеличивается [3, 6–9], что является предпосылкой возникновения волноводных свойств данного слоя.

Непосредственно после протонного обмена и последующего отжига, в зависимости от значения нормированной концентрации x протонов, может формироваться семь различных фаз $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ [3, 8]. Образование α -фазы ($x < 0.12$) при послеобменном отжиге обеспечивает стабильные оптические характеристики волноводов и восстановление электрооптического коэффициента.

Несмотря на то, что ПО – широко используемый технологический процесс, его отдельные аспекты продолжают активно исследовать [10–12].

Для получения воспроизводимых характеристик волноводов недостаточно строго контролировать продолжительность ПО и отжига, а также температурный режим. На процесс формирования оптических волноводов влияет химический состав ниобата лития [13]. В конгруэнтном ниобате лития, обычно используемом для изготовления интегрально-оптических устройств, соотношение $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ может изменяться у различных производителей [13, 14], поэтому характеристики формируемых волноводов также будут отличаться.

На процесс протонного обмена также влияет наличие примесей в бензойной кислоте, в том числе примесей воды. Содержание влаги в БК у различных производителей различается, на влажность БК также влияют условия и продолжительность хранения бензойной кислоты. Влияние примесей влаги в БК на процесс ПО отмечалось в ряде работ [15–18].

Ранее было показано, что бензойная кислота в расплавах присутствует преимущественно в недиссоциированном состоянии в виде димеров [19]. Примеси влаги увеличивают электро-

проводность расплавов бензойной кислоты, способствуют ее диссоциации и несколько ускоряют протонный обмен [20].

Данная работа является продолжением ранее проведенного исследования электропроводности расплавов бензойной кислоты с контролируемым содержанием примесей влаги [20]. Целью работы было установление влияния контролируемого содержания влаги в БК на процесс протонного обмена, фазовый состав протонообменных слоев и оптические характеристики ПО-волноводов.

2. Экспериментальная часть

Чтобы оценить влияние примесей влаги на процесс ПО, использовали несколько образцов бензойной кислоты: 1) бензойная кислота марки ч.д.а. в состоянии поставки (в дальнейшем этот образец называется необработанной БК (НБК)); 2) БК после сушки в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция в течение 7 суток (ОБК); 3) БК после выдержки в условиях относительной влажности воздуха 100 % в течение 5–7 суток (ВБК). При сушке над обезвоженным CaCl_2 масса БК уменьшилась примерно на 0.02 %, при выдержке в условиях 100 % влажности масса БК увеличилась на ~0.02 %.

Для исследования использовались образцы конгруэнтного ниобата лития (Х-срез) производства СQT (КНР) размером $15 \times 10 \times 1$ мм. Протонный обмен производился в расплаве бензойной кислоты при температуре 175 °С в течение 6 ч, что приводило к образованию многомодового волновода. После ПО реактор с образцами извлекался из печи для охлаждения до комнатной температуры. Послеобменный отжиг проводился в атмосфере воздуха при 370 °С.

Для полученных планарных волноводов методом призмного ввода при использовании обратного метода Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна [21] определяли профили приращения показателя преломления необыкновенного луча $\Delta n_e(x)$ по глубине волновода и значения $\Delta n_e(0)$ на поверхности волновода при длине волны $\lambda = 0.633$ мкм.

Для наблюдения изменений на поверхности протонообменного слоя кристалла НЛ, вызванных фазовыми превращениями, использовали метод оптической микроскопии в поляризованном свете (Olympus BX 51).

Рентгеноструктурные исследования образцов ниобата лития проводили на двухкристальном дифрактометре ДРОН-УМ1 в излучении Со-анода (длина волны $\lambda_p = 1.62073$ Å). Регистриро-

вали $\theta/2\theta$ -кривые, из которых затем определяли величины деформации ϵ_{33} в направлении нормали к поверхности по формуле Вульфа – Брэгга:

$$\epsilon_{33} = \Delta d/d = -\Delta\theta \operatorname{ctg} \theta,$$

где Δd – изменение межплоскостного расстояния d , $\Delta\theta$ – угловое расстояние между максимумами дифракционного отражения от подложки ниобата лития и от соответствующей ПО-фазы, θ – брэгговский угол отражения.

Образцы ниобата лития после ПО также исследовали методом спектроскопии ИК-поглощения на спектрофотометре Hewlett Packard Spectrum Two в диапазоне $400\text{--}6000\text{ см}^{-1}$.

3. Результаты и обсуждение

Профиль показателя преломления волноводов после ПО имеет ступенчатый характер (рис. 1). Во всех трех случаях величины $\Delta n_e(0)$ имеют близкие значения, что, вероятно, свидетельствует о качественно одинаковом фазовом составе самого верхнего слоя протонообменной области. Глубина волноводного слоя, полученного в ВБК, заметно выше, чем для двух других образцов БК. Это указывает на более интенсивный характер ПО в присутствии примесей воды.

На ИК-спектрах образцов после протонного обмена (рис. 2) можно отметить следующую за-

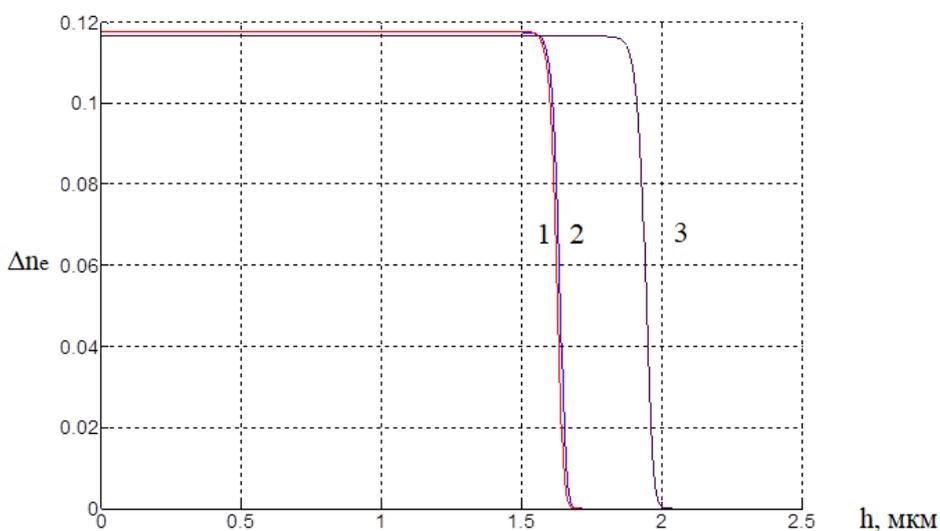


Рис. 1. Профили приращения показателя преломления протонообменных волноводов, ПО $175\text{ }^\circ\text{C}$, 6 ч в расплавах различных образцов бензойной кислоты: 1 – ОБК, 2 – НБК, 3 – ВБК

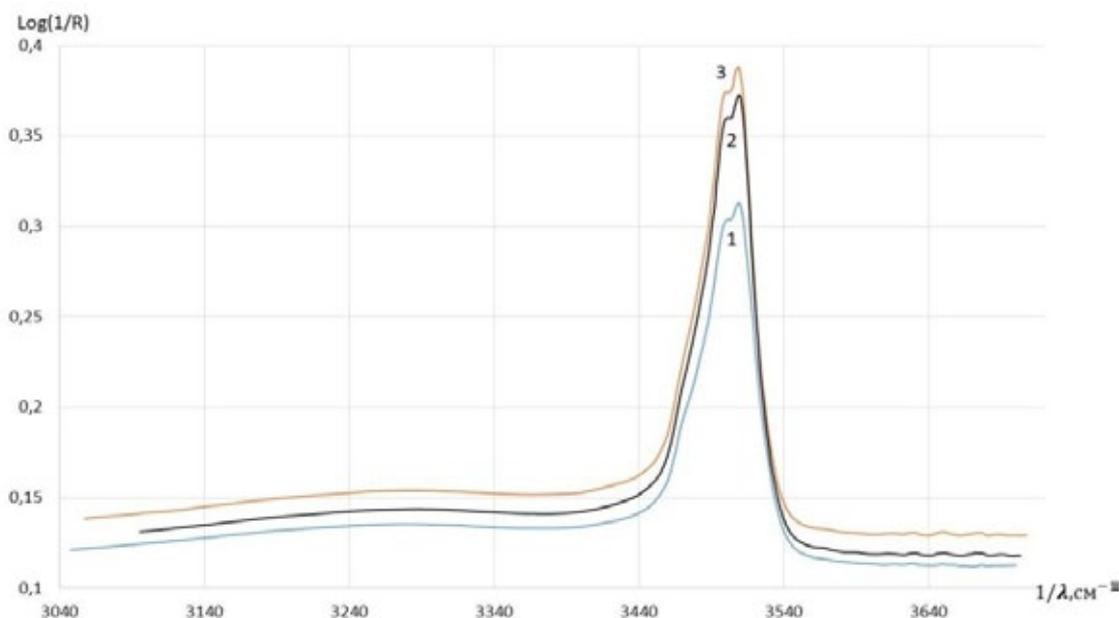


Рис. 2. Спектры ИК поглощения НЛ после ПО $175\text{ }^\circ\text{C}$, 6 ч: 1 – ОБК; 2 – НБК; 3 – ВБК

кономерность: широкий пик при $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, соответствующий междоузельным протонам (предположительно β_2 -фаза), является наиболее интенсивным для протонообменных слоев, полученных в ВБК, а в ОБК интенсивность пика была самой низкой. Это же утверждение справедливо для узкого пика, соответствующего поглощению при 3500 см^{-1} . Измерения ИК-спектров указывают на закономерное увеличение концентрации протонов в ПО-слое на ниобате лития при увеличении содержания влаги в бензойной кислоте, используемой для проведения ПО.

После ПО, независимо от количества примесной воды в БК, на $\theta/2\theta$ -кривых регистрируется два явных пика (рис. 3). Следует отметить, что после ПО в расплаве высушенной бензойной кислоты интенсивность этих пиков была максимальной. Декомпозиция полученных кривых позволяет выявить большее количество пиков, соответствующих различным протонообменным фазам (табл. 1).

У пика ниобата лития имеется плечо справа, обусловленное присутствием α -фазы, которая формируется у границы раздела ПО-слой/ LiNbO_3 и характеризуется наименьшей концентрацией протонов [3]. В протонообменных слоях присутствуют три фазы (β_1 -, β_2 -фазы и, вероятно, κ_2 -фаза). С увеличением порядкового номе-

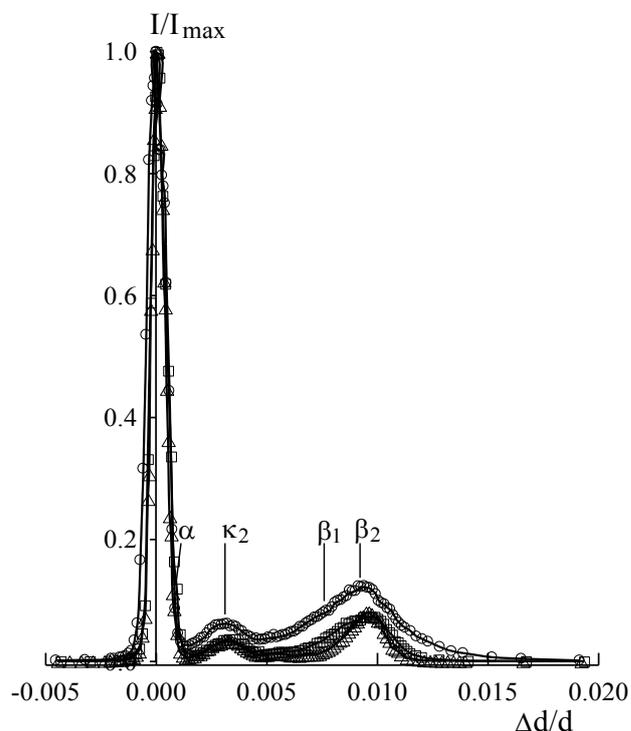


Рис. 3. $\theta/2\theta$ -кривые протонированных слоев на ниобате лития после ПО $175\text{ }^\circ\text{C}$, 6 ч: (○) в ОБК, (△) в НБК, (□) в ВБК. Отражение от плоскостей (110)

Таблица 1. Результаты декомпозиции пиков на $\theta/2\theta$ -кривых для ПО-слоев, полученных в различных образцах бензойной кислоты

Бензойная кислота	Пик (фаза)	Относительная интенсивность пика	$\epsilon_{33} \cdot 10^3$	Ширина пика на половине максимума $\cdot 10^3$	Относительная площадь пика, %
ОБК	1(LN)	0.95	0	0.74	42.7
	2(α)	0.48	0.42	0.51	14.8
	3(κ_2)	0.058	3.10	3.06	10.7
	4(β_1)	0.022	6.05	2.00	2.7
	5(β_2)	0.12	9.21	4.09	29.1
НБК	1(LN)	0.82	0	0.51	43.6
	2(α)	0.45	0.33	0.57	26.5
	3(κ_2)	0.022	3.20	1.34	3.0
	4(β_1)	0.012	4.10	9.96	12.8
	5(β_2)	0.073	9.49	1.86	14.1
ВБК	1(LN)	0.91	0	0.61	49.8
	2(α)	0.37	0.47	0.64	21.4
	3(κ_2)	0.033	3.18	2.32	6.9
	4(β_1)	0.029	7.98	3.93	10.3
	5(β_2)	0.058	9.86	2.24	11.7

ра β -фазы концентрация протонов увеличивается [3]. Фаза с большей концентрацией протонов находится ближе к поверхности кристалла [3, 22]. Хотя, по мнению авторов работы [3], образование κ_2 -фазы возможно только в результате отжига, согласно результатам [23], κ_2 -фаза, по-видимому, может образоваться непосредственно после ПО (в режиме 175 °С, 6 ч).

С ростом содержания влаги в БК увеличивается доля β_1 -фазы, а также происходит увеличение деформаций наиболее напряженной β_2 -фазы. В работах [3, 8] утверждается, что наиболее напряженной на X-срезе LiNbO_3 является β_1 -фаза (в условиях ПО при 240 °С). Однако результаты работы [23], в которой проводилось постепенное стравливание ПО-слоя, полученного при 175 °С, указывают на то, что при стравливании лежащей на поверхности β_2 -фазы уменьшается интенсивность пика с наибольшими значениями деформации.

Уменьшение интенсивности пиков, соответствующих протонообменным фазам, с ростом содержания влаги в БК, возможно, связано с большими напряжениями и более высокой дефектностью этих фаз. Аналогичное соотношение интенсивностей протонообменных фаз имело место при сравнении $\theta/2\theta$ -кривых ниобата лития без обработки и с предварительной обработкой Ar-плазмой поверхности кристалла перед протонным обменом [24]. Обработка плазмой существенно повышает дефектность тонкого поверхностного слоя ниобата лития, приводит к увеличению деформаций в протонообменных

фазах и снижению интенсивности соответствующих пиков на $\theta/2\theta$ -кривых. Полученные результаты могут указывать на интенсификацию протонного обмена по мере увеличения содержания примесей воды в бензойной кислоте.

Увеличение влажности бензойной кислоты приводит к увеличению концентрации протонов в ПО-слое. Этим можно объяснить более медленный спад приращения показателя преломления (рис. 4) для образцов, полученных в ВБК, в процессе отжига на начальном этапе. Наблюдаемые изменения соответствуют литературным данным [15, 16].

Отжиг в течение 2 ч изменяет фазовый состав ПО-слоев (рис. 5, табл. 2). В табл. 2 представлены результаты декомпозиции $\theta/2\theta$ -кривых, полученных для двух порядков отражения. Присутствие κ_1 -фазы более явно просматривается на $\theta/2\theta$ -кривых второго порядка отражения (рис. 5б).

При отжиге β -фазы, располагавшиеся у поверхности ПО-слоя, превращаются в κ_2 - и κ_1 -фазы; наличие κ_1 -фазы подтверждается микрофотографиями поверхности протонированных слоев (рис. 6). Образовавшиеся модулированные структуры представляют собой выделения κ_1 -фазы как результат релаксации высоких внутренних напряжений в протонообменных слоях [25]. Фаза κ_2 , которая образовалась при ПО под β -фазами, при отжиге переходит в фазы κ_1 и α .

Анализ результатов табл. 2 указывает на увеличение значений ϵ_{33} , соответствующих κ_2 -фазе, с ростом содержания примесей влаги в бензойной кислоте. Также из декомпозиции отражений

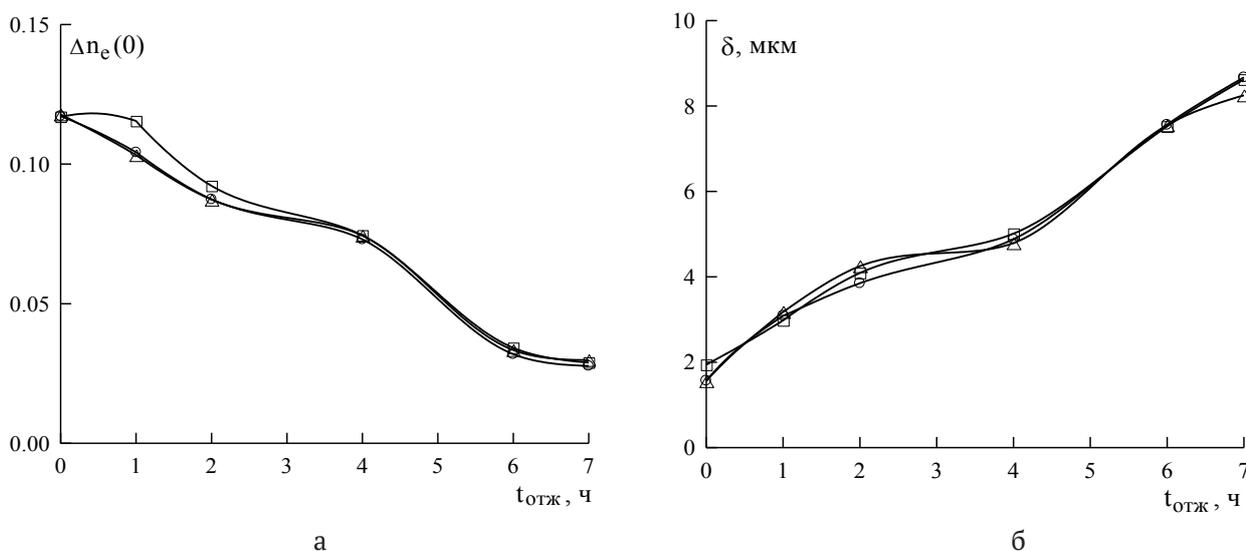
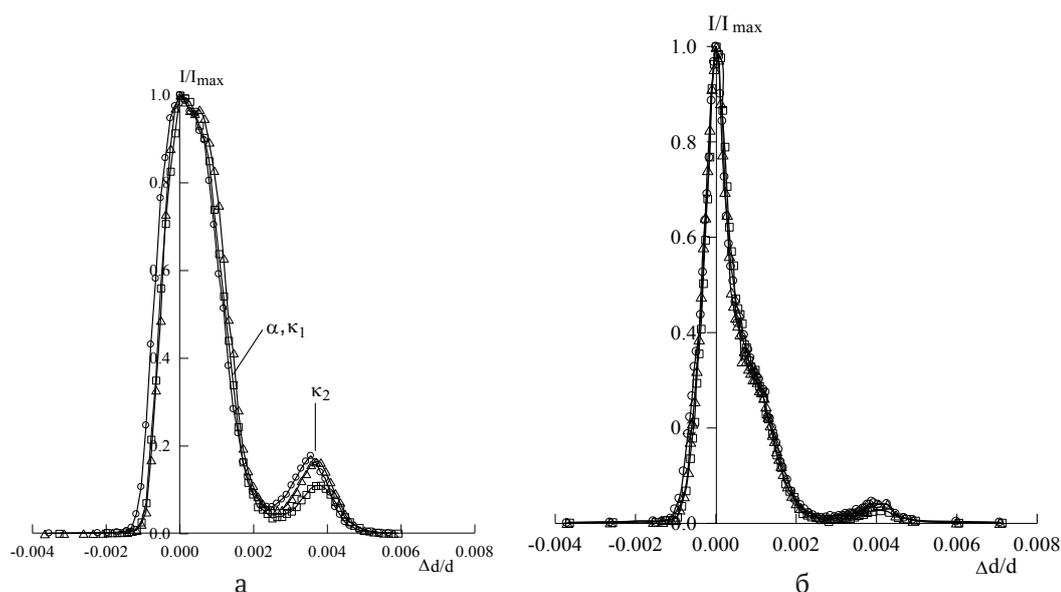


Рис. 4. Зависимость $\Delta n_e(0)$ (а) и глубины волновода (б) от продолжительности отжига. (○) ПО в ОБК, (△) ПО в НБК, (□) ПО в ВБК

Таблица 2. Результаты декомпозиции пиков на $\theta/2\theta$ -кривых для ПО-слоев, полученных в различных образцах бензойной кислоты, после отжига 370 °С, 2 ч

Бензойная кислота	Пик (фаза)	Относительная интенсивность пика	$\epsilon_{33} \cdot 10^3$	Ширина пика на половине максимума $\cdot 10^3$	Относительная площадь пика, %
Отражение от плоскостей (110)					
ОБК	1 (LN)	0.93	0	0.58	52.1
	2 (α)	0.48	0.83	0.44	20.1
	3 (κ_1)	0.31	1.32	0.59	17.8
	4 (κ_2)	0.17	3.53	0.60	10.0
НБК	1 (LN)	0.87	0	0.42	37.4
	2 (α)	0.54	0.44	0.43	23.8
	3 (κ_1)	0.48	0.93	0.60	28.7
	4 (κ_2)	0.16	3.67	0.62	10.1
ВБК	1 (LN)	0.83	0	0.47	42.4
	2 (α)	0.55	0.74	0.48	28.0
	3 (κ_1)	0.31	1.21	0.66	22.0
	4 (κ_2)	0.11	3.85	0.63	7.5
Отражение от плоскостей (220)					
ОБК	1 (LN)	0.97	0	0.33	60.0
	2 (α)	0.24	0.67	0.30	13.7
	3 (κ_1)	0.23	1.20	0.50	21.7
	4 (κ_2)	0.04	3.97	0.61	4.7
НБК	1 (LN)	0.96	0	0.36	65.9
	2 (α)	0.16	0.69	0.23	7.0
	3 (κ_1)	0.26	1.13	0.46	22.6
	4 (κ_2)	0.04	3.95	0.65	4.5
ВБК	1 (LN)	0.99	0	0.36	67.4
	2 (α)	0.19	0.67	0.23	8.2
	3 (κ_1)	0.25	1.13	0.45	21.4
	4 (κ_2)	0.03	4.03	0.58	2.9


Рис. 5. $\theta/2\theta$ -кривые протонообменных слоев на ниобате лития после ПО 175 °С, 6 ч и отжига 370 °С, 2 ч: (○) ПО в ОБК, (△) ПО в НБК, (□) ПО в ВБК. Отражение от плоскостей: а – (110), б – (220)

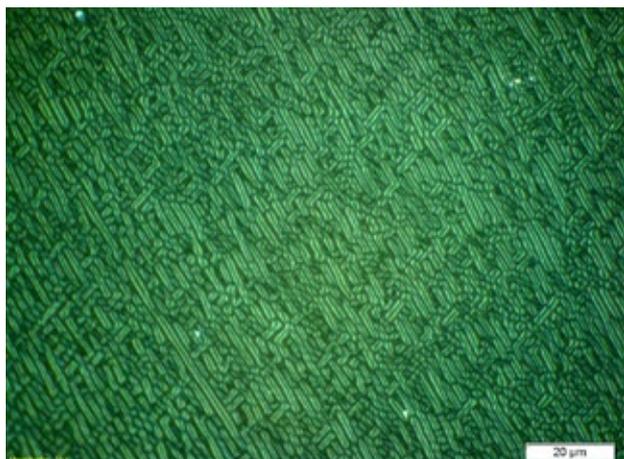


Рис. 6. Микрофотография образца ниобата лития после ПО (175 °С, 6 ч) и отжига (370 °С, 2 ч)

от плоскостей (110) следует, что увеличение содержания влаги увеличивает суммарную интенсивность протонообменных фаз (κ_2 -, κ_1 - и α -фазы). В случае отражения от плоскостей (220), которые содержат информацию о структуре более глубоко залегающих слоев, увеличение влажности БК приводит к увеличению интенсивности отражений от ниобата лития, тогда как суммарная интенсивность от κ_2 - и κ_1 -фаз изменяется незначительно.

При увеличении продолжительности отжига различия в характеристиках волноводов, полученных в ОБК, НБК и ВБК, уменьшаются (рис. 4). Величина Δn_e определяется фазовым составом и концентрацией протонов в ПО-слое. Для каждой фазы зависимость Δn_e от нормированной концентрации x в $H_xLi_{1-x}NbO_3$ различна. Наиболее сильная зависимость $\Delta n_e(0)$ от x наблюдается при средних значениях x (около 0.4), а при высоких x и особенно при низких x зависимость слабая [4]. При отжиге > 4 ч начинается переход в α -фазу (низкие x), и зависимость $\Delta n_e(0)$ от x существенно ослабляется. Максимальное различие $\Delta n_e(0)$ для ОБК и ВБК наблюдается при времени отжига 1–2 ч (рис. 4а), когда основными фазами являются κ_2 - и κ_1 -фазы ($x = 0.12$ – 0.44 [26]), для которых $d\Delta n_e(0)/dx$ имеет наиболее высокие значения. Снижение различий глубины δ волноводов при времени отжига более 4 ч (рис. 4б) можно объяснить тем, что эффективный коэффициент диффузии протонов D_H в ПО-слое на ниобате лития зависит от x . В области α -фазы эта зависимость довольно сильная, причем с ростом x величина D_H в кристаллах X-среза уменьшается [27]. Поскольку в ПО-слое, полученном в ВБК, концентрация водорода выше, коэффициент диффузии

в нем меньше, что ослабляет возможное увеличение δ за счет большей величины x в слое, прилегающем к поверхности кристалла.

Таким образом, присутствие небольших количеств воды в БК ускоряет протонный обмен. Это, возможно, связано с тем, что примеси воды в расплаве бензойной кислоты способствуют и переходу димеров БК в мономеры, и диссоциации бензойной кислоты. На это указывает увеличение электропроводности расплавов бензойной кислоты с ростом содержания примесной воды [20]. Сравнительно небольшие эффекты обусловлены малой концентрацией воды – даже в наиболее влажной кислоте одна молекула воды приходится примерно на 300 молекул бензойной кислоты. Однако для получения воспроизводимых оптических характеристик интегрально-оптических устройств, для изготовления которых используется протонный обмен, следует контролировать содержание влаги в используемой для протонного обмена бензойной кислоте.

4. Заключение

Наличие влаги в бензойной кислоте, используемой для проведения протонного обмена на кристаллах ниобата лития, оказывает влияние на оптические характеристики волноводов, несколько увеличивает напряжения (деформации) протонообменных слоев. Последующий отжиг в значительной мере выравнивает характеристики волноводов.

При проведении протонного обмена следует учитывать содержание влаги в бензойной кислоте для получения воспроизводимых и стабильных характеристик интегрально-оптических устройств с протонообменными волноводами.

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. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A., Kostritskii S. M., ... Laurell F. Proton exchanged $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ optical waveguides and integrated optic devices. *Microelectronic Engineering*. 2003;69: 228–236. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(03\)00302-2](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(03)00302-2)

2. Kuneva M. Optical waveguides obtained via proton exchange technology in LiNbO_3 and LiTaO_3 – a short review. *International Journal of Scientific Research in Science and Technology*. 2016;2(6): 40–50.
3. Коркишко Ю. Н., Федоров В. А. Структурно-фазовая диаграмма протонообменных $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ -волноводов в кристаллах ниобата лития. *Кристаллография*. 1999;44(2): 271–280.
4. de Almeida J. M. M. Design methodology of annealed H^+ waveguides in ferroelectric LiNbO_3 . *Optical Engineering*. 2007;46(6): 064601. <https://doi.org/10.1117/1.2744364>
5. Cai L., Wang Y., Hu H. Low-loss waveguides in a single-crystal lithium niobate thin film. *Optics Letters*. 2015;40(13): 3013–3016. <https://doi.org/10.1364/OL.40.003013>
6. Suchoski P. G., Findakly T. K., Leonberger F. J. Stable low-loss proton-exchanged LiNbO_3 waveguide devices with no electro-optic degradation. *Optics Letters*. 1988;13(11): 1050–1052. <https://doi.org/10.1364/OL.13.001050>
7. Korkishko Y. N., Fedorov V. A., Feoktistova O. Y. LiNbO_3 optical waveguide fabrication by high-temperature proton exchange. *Journal of Lightwave Technology*. 2000;18(4): 562–568. <https://doi.org/10.1109/50.838131>
8. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. Structural phase diagram of $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ waveguides: the correlation between optical and structural properties. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 1996;2(2): 187–196. <https://doi.org/10.1109/2944.577359>
9. Bazzan M., Sada C. Optial waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications. *Applied Physics Reviews*. 2015;2(4): 040603. <https://doi.org/10.1063/1.4931601>
10. Dörrer L., Tüchel P., Hüger E., Heller R., Schmidt H. Hydrogen diffusion in proton-exchanged lithium niobate single crystals. *Journal of Applied Physics*. 2021;129: 135105. <https://doi.org/10.1063/5.0047606>
11. Dörrer L., Tüchel P., Uxa D., Schmidt H. Lithium tracer diffusion in proton-exchanged lithium niobate. *Solid State Ionics*. 2021;365: 115657. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115657>
12. Demin V. A., Petukhov M. I., Ponomarev R. S., Kuneva M. Dynamics of the proton exchange process in benzoic acid interacting with lithium niobate crystals. *Langmuir*. 2023;39(31): 10855–10862. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c00957>
13. Kostritskii S. M., Korkishko Y. N., Fedorov V. A., ... Aillerie M. Phase composition of channel proton-exchanged waveguides in different near-congruent LiNbO_3 . *Ferroelectrics Letters Section*. 2020;47(1–3): 9–15. <https://doi.org/10.1080/07315171.2020.1799627>
14. Volk T., Wöhlecke M. *Lithium niobate: defects, photorefracton and ferroelectric switching*. Berlin: Springer, 2008. 249 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70766-0>
15. Петухов И. В., Кичигин В. И., Мушинский С. С., Минкин А. М., Шевцов Д. И. Влияние воды, содержащейся в бензойной кислоте, на процесс протонного обмена, структуру и свойства протонообменных волноводов на монокристаллах ниобата лития. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2012;14(1): 119–123. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17711946>
16. Mushinsky S. S., Minkin A. M., Kichigin V. I., ... Shur V. Ya. Water effect on proton exchange of X-cut lithium niobate in the melt of benzoic acid. *Ferroelectrics*. 2015;476(1): 84–93. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.998530>
17. Rambu A. P., Apetrei A. M., Doutre F., Tronche H., De Micheli M. P., Tascu S. Analysis of high-index contrast lithium niobate waveguides fabricated by high vacuum proton exchange. *Journal of Lightwave Technology*. 2018;36(13): 2675–2684. <https://doi.org/10.1109/JLT.2018.2822317>
18. Rambu A. P., Apetrei A. M., Tascu S. Role of the high vacuum in the precise control of index contrasts and index profiles of LiNbO_3 waveguides fabricated by high vacuum proton exchange. *Optics and Laser Technology*. 2019;118: 109–114. <https://doi.org/10.1109/JLT.2018.2822317>
19. Кичигин В. И., Петухов И. В., Мушинский С. С., Карманов В. И., Шевцов Д. И. Электрическая проводимость и ИК спектры расплавленной бензойной кислоты. *Журнал прикладной химии*. 2011;84(12): 1976–1980. <https://doi.org/10.1134/S1070427211120081>
20. Кичигин В. И., Петухов И. В., Корнилицын А. Р., Мушинский С. С. Влияние влажности бензойной кислоты на электропроводность ее расплавов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 315–320. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9853>
21. Kolosovskii E. A., Petrov D. V., Tsarev A. V. Numerical method for the reconstruction of the refractive index profile of diffused waveguides. *Soviet Journal of Quantum Electronics*. 1981;11(12): 1560–1566. <https://doi.org/10.1070/QE1981v-011n12ABEH008650>
22. Kuneva M. Surface phase detection of proton-exchanged layers in LiNbO_3 and LiTaO_3 by IR reflection spectroscopy. *Bulgarian Chemical Communications*. 2013;45(4): 474–478.
23. Azanova I. S., Shevtsov D. I., Zhundrikov A. V., Kichigin V. I., Petukhov I. V., Volyntsev A. B. Chemical etching technique for investigations of a structure of annealed and un-annealed proton exchange channel LiNbO_3 waveguides. *Ferroelectrics*. 2008;374(1): 110–121. <https://doi.org/10.1080/00150190802427234>

24. Mushinsky S. S., Petukhov I. V., Kichigin V. I., Sidorov D. I., Semenova O. R., Ponomarev R. S. Influence of the pretreatment of lithium niobate surface with plasma and ultraviolet radiation on the proton exchange in benzoic acid melts. *IEEE 22nd International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM)*. 2021;283–286. <https://doi.org/10.1109/EDM52169.2021.9507647>

25. Mushinsky S. S., Kichigin V. I., Petukhov I. V., Permyakova M. A., Shevtsov D. I. Structural phase transformations of proton-exchanged layers of lithium niobate during annealing. *Ferroelectrics*. 2017;508(1): 40–48. <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1286702>

26. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. Composition of different crystal phases in proton exchanged waveguides in LiNbO₃. In: Wong K. K. (Ed.), *Properties of Lithium Niobate*. Chapter 3.2. London: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers; 2002. p. 50–54.

27. Ito K., Kawamoto K. The dependence of the diffusion coefficient on the proton concentration in the proton exchange of LiNbO₃. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1997;36(11): 6775–6780. <https://doi.org/10.1143/JJAP.36.6775>

Информация об авторах

Петухов Игорь Валентинович, к. х. н., доцент кафедры физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета (Пермь, Российская Федерация).

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

Кичигин Владимир Иванович, к. х. н., с. н. с., с. н. с. кафедры физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, (Пермь, Российская Федерация).

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

Корнилицын Андрей Романович, инженер лаборатории фотоники Пермского государственного национального исследовательского университета, (Пермь, Российская Федерация).

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

Якимов Александр Сергеевич, студент химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета (Пермь, Российская Федерация).

fantom.500@mail.ru

Поступила в редакцию 10.08.2023; одобрена после рецензирования 07.09.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.653.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/1194>

Анодное растворение и пассивация моносилцида марганца в сернокислых фторидсодержащих средах

И. С. Полковников^{1✉}, В. В. Пантелеева¹, А. Б. Шеин¹

¹ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», ул. Букирева, 15, Пермь, 614990, Российская Федерация

Аннотация

Целью данной работы являлось исследование анодной стойкости моносилцида марганца MnSi в сернокислых фторидсодержащих растворах и концентрационного влияния фторида натрия на анодное растворение и пассивацию силицида.

Исследование проведено на монокристаллическом образце MnSi в растворах 0.5 М H₂SO₄ + (0.0025–0.05) М NaF. Представлены микрофотографии и элементный состав поверхности электрода после анодной поляризации от $E_{кор}$ до $E = 3.2$ В в растворах 0.5 М H₂SO₄ и 0.5 М H₂SO₄ + 0.05 М NaF. В присутствии фторид-ионов отмечено более сильное растравливание электродной поверхности; элементный анализ показал увеличение содержания кислорода на отдельных участках поверхности силицида, связанное с образованием оксидов марганца и кремния и их частичным удалением при высоких значениях поляризации.

Методами поляризационных, емкостных и импедансных измерений изучены кинетические закономерности анодного растворения MnSi-электрода. Установлено, что добавление фторид-ионов приводит к ослаблению барьерных свойств поверхностной пленки диоксида кремния, которая определяет высокую стойкость силицида в бесфторидной среде. Рассчитан порядок реакции анодного растворения MnSi по NaF в зависимости от потенциала. В области невысоких анодных потенциалов (от $E_{кор}$ до $E \approx -0.2$ В) порядок реакции имеет значения от 1.8 до 1.1, что связано с высоким влиянием кремния в составе силицида и продуктов его окисления. С ростом величины поляризации (до $E = 0.9$ В) порядок реакции уменьшается до 0.5; показано увеличение вклада реакций ионизации и окисления марганца в кинетику анодного растворения силицида. Пассивация силицида в фторидсодержащем электролите характеризуется более высокими значениями плотности тока растворения (10^{-4} – 10^{-3} А/см²) по сравнению с бесфторидным электролитом (10^{-6} А/см²), порядок реакции в области пассивного состояния равен ~1.0; пассивация обусловлена образованием на поверхности оксидов MnO₂ и SiO₂. В области перепассивации ($E \geq 2.0$ В) отмечена слабая зависимость плотности тока от концентрации фторид-ионов; на поверхности электрода наблюдается выделение кислорода, в приэлектродном слое регистрируется образование ионов MnO₄⁻. Обсуждаются механизмы и кинетические закономерности анодных процессов на MnSi-электроде в сернокислом растворе в присутствии фторид-ионов.

Ключевые слова: моносилцид марганца, сернокислый электролит, фторид натрия, анодное растворение, импеданс

Для цитирования: Полковников И. С., Пантелеева В. В., Шеин А.Б. Анодное растворение и пассивация моносилцида марганца в сернокислых фторидсодержащих средах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 304–313. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/1194>

For citation: Polkovnikov I. S., Panteleeva V. V., Shein A. B. Anodic dissolution and passivation of manganese monosilicide in fluoride-containing sulfuric acid solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 304–313. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/1194>

✉ Полковников Игорь Сергеевич e-mail: igorpolkovnikov@mail.ru

© Полковников И. С., Пантелеева В. В., Шеин А. Б., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Многие отрасли науки и техники сталкиваются со сложностями при работе с фторидсодержащими средами [1–10]. Преимущественно подобные случаи наблюдаются на предприятиях, производящих металлы из руд [3–6]. В результате технологического процесса фториды могут накапливаться в водной системе и системе дымовых газов предприятия. Основная опасность фторидов связана с их концентрированием и образованием фтороводорода, который разрушает металлические конструкции и вызывает разные виды коррозии [5, 6].

Одним из способов защиты сталей от коррозионного разрушения является использование легирующих добавок, которые могут влиять на скорость растворения сталей в агрессивных средах. В качестве легирующих добавок в металлургии активно используются силициды переходных металлов, которые вводятся в сталь в виде готовых сплавов, так называемых ферросплавов (ферросилиций, ферросиликомарганец, ферромарганец и др.). Введение в сталь ферросиликомарганца, основой которого является силицид марганца, повышает износо- и ударостойкость стали, улучшает ее коррозионные характеристики за счет формирования поверхностных барьерных пленок, приводит к понижению температуры плавления сплава, что значительно удешевляет производство сталей [11–13]. При высоком содержании в стали кремний благоприятно влияет на ее упругие свойства, устойчивость к коррозии и окислению при высоких температурах [11, 12, 14]. Марганец образует с железом твердый раствор, увеличивающий твердость и прочность стали; он используется для десульфурации, чтобы предотвратить появление связей железо-сера [13, 15].

Ранее [16, 17] было изучено электрохимическое поведение силицидов марганца ($MnSi$ и Mn_5Si_3) в кислой бесфторидной среде; показана высокая анодная стойкость силицидов, обусловленная формированием на их поверхности барьерной пленки, основу которой составляет SiO_2 . Поскольку диоксид кремния неустойчив в фторидсодержащих средах [18], то ожидается, что анодное поведение силицидов в значительной степени будет зависеть от концентрации фторидов в растворе. В настоящей работе приведены результаты исследования анодной стойкости моносилицида марганца $MnSi$ в растворах $0.5 M H_2SO_4 + (0.0025–0.05) M NaF$, установлено концентрационное влияние фторида натрия на

анодное растворение и пассивацию моносилицида марганца.

2. Экспериментальная часть

Моносилицид марганца $MnSi$ был получен методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»). Вытягивание образца проводилось на алундовом стержне со скоростью 0.4 мм/мин. Для лучшего перемешивания расплава и создания более равномерного температурного поля тигель с расплавом и затравка вращались в противоположных направлениях с частотами, лежащими в диапазонах 0–15 и 0–60 об/мин соответственно. Готовый образец помещался во фторопластовый держатель и заливался эпоксидной смолой, которая затем полимеризовалась. Рабочая площадь поверхности электрода составляла 0.1 см².

Электрохимические измерения проведены при температуре 25 °С в условиях естественной аэрации в неперемешиваемых растворах $0.5 M H_2SO_4 + (0.0025–0.05) M NaF$. Для приготовления растворов использовали реактивы H_2SO_4 , NaF квалификации «х.ч.» и деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18.2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л). Фторид натрия вводился в раствор непосредственно перед экспериментом.

Поляризационные и импедансные измерения проводили с помощью установки Solartron 1255/1287 (Solartron Analytical) в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 (стекло «пирекс»), с разделенными катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода, плотности тока i даны в расчете на единицу геометрической поверхности электрода.

Циклические вольтамперные кривые в растворе $0.5 M H_2SO_4 + 0.05 M NaF$ регистрировали от E коррозии в анодную область со скоростью развертки потенциала $v = 10$ мВ/с. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили стабилизацию тока, после чего начинали измерения импеданса при данном E и более высоких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений i для данного значения E строили анодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот

$f(\omega/2\pi)$ составлял от 20 кГц до (0.02–0.008) Гц, амплитуда переменного сигнала 5–10 мВ.

Морфологию и состав поверхности образцов до и после электрохимических испытаний исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N фирмы Hitachi (Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа Quantax 200 фирмы Bruker (Германия). Изображения были получены в высоком вакууме при ускоряющем напряжении 10 кВ в режиме рассеяния вторичных электронов.

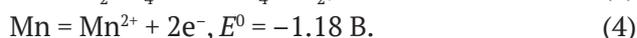
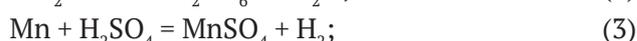
При измерениях и обработке поляризационных и импедансных данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

3. Результаты и обсуждение

Анодные потенциостатические кривые MnSi-электрода, зарегистрированные в диапазоне потенциалов от $E_{кор}$ до $E = 3.2$ В, в растворах H_2SO_4 с добавлением NaF приведены на рис. 1. Введение в раствор фторид-ионов приводит к существенному изменению вида поляризационной кривой силицида; с ростом концентрации фторид-ионов анодные пики становятся заметно более выраженными. Скорость растворения MnSi в растворе 0.5 М H_2SO_4 , содержащем минимальную концентрацию NaF (при $E \approx 0.5$ В), на два порядка выше по сравнению с бесфто-

ридным серноокислым раствором. В присутствии фторид-ионов переход в область перепассивации происходит при более высоких анодных потенциалах.

Анодные поляризационные кривые моносилицида марганца в растворах 0.5 М H_2SO_4 + (0.0025–0.05 М NaF) можно разделить на несколько характерных участков. I участок (от $E_{кор}$ до $E \approx -0.2$ В) соответствует области активного растворения, характеризующейся быстрым увеличением плотности тока с ростом потенциала; в растворе с концентрацией 0.05 М NaF регистрируется слабое изменение тока. На поверхности электрода в этой области наблюдается слабое выделение газа; интенсивность образования газа уменьшается с ростом потенциала и снижением концентрации NaF. Согласно [19] кремний в кислых средах окисляется с образованием диоксида кремния, который подвержен растворению в присутствии HF; авторы [20, 21] отмечают, при окислении кремния в фторидсодержащих средах в области небольших анодных поляризаций на его поверхности может наблюдаться образование водорода. Марганец в кислых средах неустойчив, способен самопроизвольно растворяться с выделением водорода [22, 23]; наряду с химическим растворением происходит электрохимическое окисление марганца с образованием ионов Mn^{2+} . Превращения кремния и марганца на этом участке поляризационной кривой можно описать уравнениями:



На поверхности MnSi в растворе 0.5 М H_2SO_4 без добавления NaF при невысоких анодных потенциалах выделение газа не наблюдалось; марганец в составе силицида в бесфторидном электролите более устойчив за счет образования поверхностной пленки диоксида кремния [16, 17]. Добавление фторида натрия вызывает ослабление пассивирующего действия диоксида кремния и, таким образом, приводит к активации процессов растворения марганца и кремния в составе силицида, которые, по-видимому, сопровождаются выделением водорода.

II участок (от -0.2 В до 0.9 В) характеризуется дальнейшим увеличением плотности тока растворения силицида, однако, отмечается снижение скорости повышения i с ростом E (происходит изменение наклона поляризационной кри-

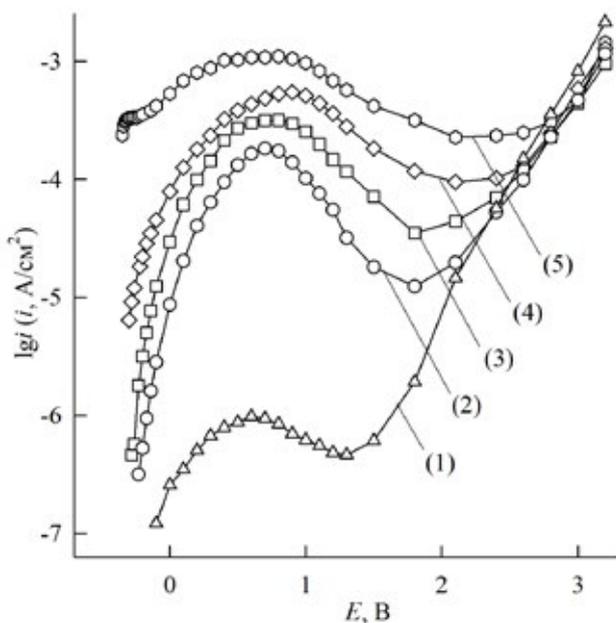
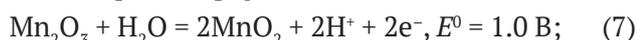
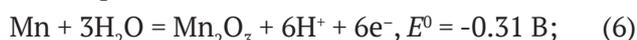
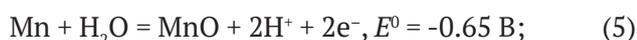


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые MnSi-электрода в растворах 0.5 М H_2SO_4 (1) и 0.5 М H_2SO_4 + (x) М NaF, где x = 0.0025 (2); 0.005 (3); 0.01 (4), 0.05 (5)

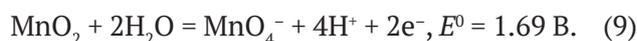
вой); с увеличением концентрации NaF диапазон регистрации анодного пика заметно расширяется. III участок (от 0.9 В до 2.0 В) характеризуется постепенным снижением плотности тока, заканчивающимся узкой областью пассивации. IV участок (от 2.0 до 3.2 В) характеризует область перепассивации; на данном участке поляризационных кривых при $E > 2.6$ В на поверхности электрода образуются мелкие пузырьки газа (кислорода), приэлектродное пространство окрашивается в малиновый цвет. По сравнению с бесфторидным раствором выделение кислорода отмечается при более высоких значениях потенциала (в бесфторидной среде при $E \geq 2.2$ В).

Перегибы на поляризационных кривых Mn-Si-электрода в фторидсодержащем электролите, вероятно, связаны с образованием оксидов марганца:



Растворимость оксида марганца (II) в кислых средах достаточно велика, и он не способен вызвать глубокую пассивацию электрода [24]. Согласно [22] пассивация марганца возможна за счет образования на его поверхности оксидов Mn_2O_3 и MnO_2 . Однако оксид марганца (III)

в кислой среде неустойчив и диспропорционирует с образованием соединений марганца (II) и (IV); диоксид марганца более устойчив в кислотах и его образование может вызвать пассивацию электрода. Окисление диоксида марганца с образованием перманганат-ионов приводит к удалению его с поверхности электрода [23]:



Результаты микроскопического исследования поверхности моносилцида марганца до и после электрохимических испытаний представлены на рис. 2. Анодная поляризация Mn-Si-электрода в растворе 0.5 М H_2SO_4 вызывает частичное растравливание электродной поверхности (рис. 2б); добавление фторид-ионов в раствор (рис. 2в) приводит к образованию более развитого рельефа поверхности, наблюдаются хорошо выраженные выпуклые области.

Элементный анализ поверхности силицида (табл. 1) показал, что в бесфторидном растворе происходит обеднение поверхностного слоя электрода марганцем, отмечается увеличение содержания кислорода (по сравнению с исходным образцом). Последнее, вероятно, обусловлено селективным растворением марганца из поверхностного слоя силицида при невысоких анодных поляризациях и окислением кремния до малорастворимого в кислых средах диоксида кремния. В фторидсодержащем электролите в

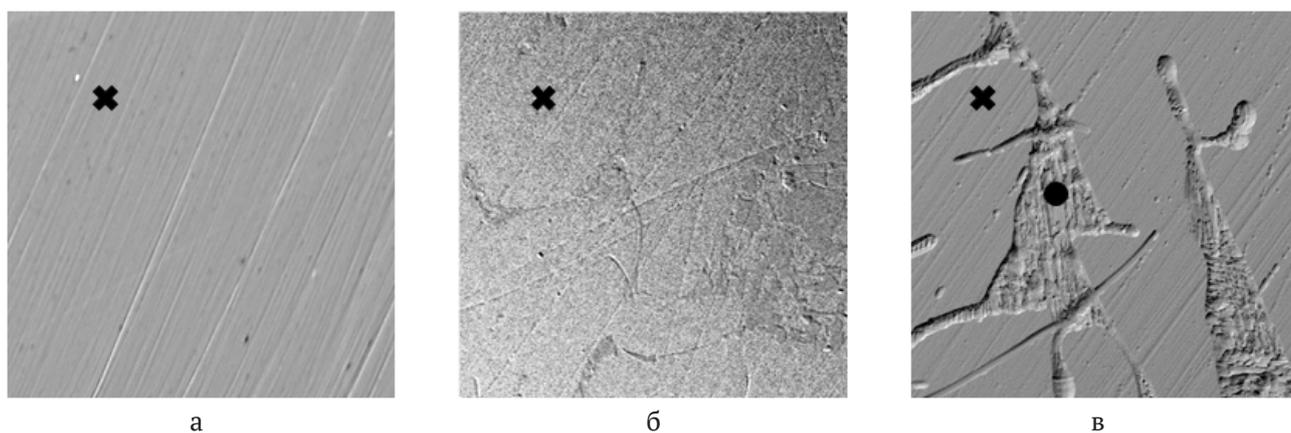


Рис. 2. Микрофотографии поверхности MnSi ($\times 400$) до (а) и после травления в 0.5 М H_2SO_4 (б) и 0.5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05$ М NaF (в) при $E = 3.2$ В

Таблица 1. Элементный анализ поверхности MnSi-электрода в точке (рис. 2)

Элементы		Mn, ат.%	Si, ат.%	O, ат.%
Исходный образец		46.5±2.3	49.6±2.5	3.9±0.2
Образец после поляризации от $E_{\text{кор}}$ до $E = 3.2$ В при $v = 0.1$ мВ/с	в 0.5 М H_2SO_4	21.2±0.6	58.4±2.9	20.6±0.6
	в 0.5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05$ М NaF (×)	45.9±2.3	49.3±2.5	4.8±0.2
	в 0.5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05$ М NaF (●)	28.5±1.4	31.3±1.6	40.2±2.0

области выпуклых участков регистрируется повышенное содержание кислорода; отношение количества марганца и кремния соответствует отношению элементов в оксидах MnO_2 и SiO_2 . За пределами выпуклой области состав поверхности силицида слабо отличается от состава исходного образца.

Подобные закономерности указывают на образование оксидов на поверхности $MnSi$ при его анодной поляризации до 3.2 В. В бесфторидной среде образуется пленка, состоящая преимущественно из диоксида кремния; в присутствии фторида натрия образуются оксиды марганца и кремния (вероятно, MnO_2 и SiO_2), которые частично переходят в раствор при взаимодействии с компонентами электролита.

Степень влияния концентрации фторид-ионов на скорость анодных процессов на силициде представлена на рис. 3. Можно заметить, что зависимость порядка реакции $n_{NaF} = \partial \lg i / \partial \lg C_{NaF}$ анодного растворения моносилицида марганца по ионам F^- является зеркальным отражением анодной кривой с наименьшей из исследованных концентраций фторида натрия, равной 0.0025 М. При невысоких концентрациях фторид-ионов содержание диоксида кремния на поверхности силицида еще велико, и скорость процесса окисления, по-видимому, лимитируется скоростью растворения диоксида кремния

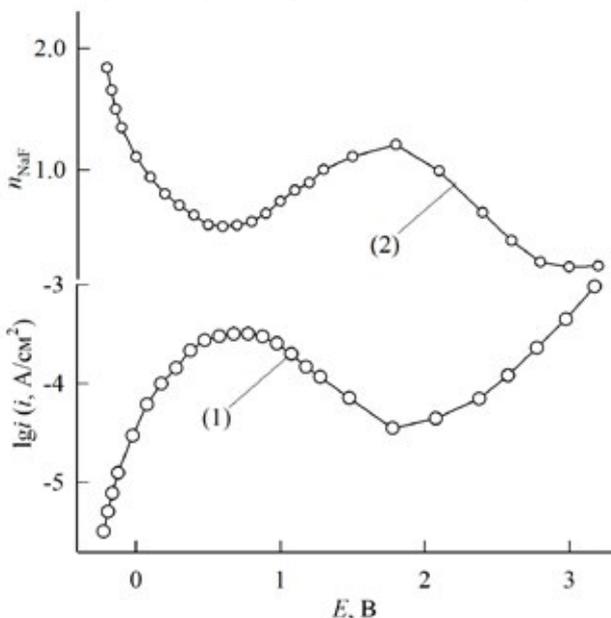


Рис. 3. Графики зависимостей электрохимических величин от потенциала $MnSi$ -электрода: (1) Анодная потенциостатическая кривая в 0.5 М H_2SO_4 + 0.0025 М NaF ; (2) Зависимость n_{NaF} от потенциала в растворах 0.5 М H_2SO_4 + (0.0025–0.05) М NaF

при взаимодействии с HF (образуется при введении NaF в кислую среду). Толщина пленки при каждом значении потенциала определяется последовательным протеканием процессов электрохимического окисления кремния и химического растворения диоксида кремния до достижения стационарного состояния.

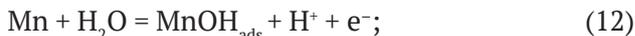
В литературе [18] представлено два пути растворения диоксида кремния в зависимости от количества кремния в образцах. При высоком содержании кремния в силицидах атомы кремния не изолированы друг от друга, что может приводить к образованию силоксановых групп $\equiv Si-O-Si \equiv$, в связи с этим травление будет протекать по уравнению (10), и следует ожидать второй порядок реакции по HF :



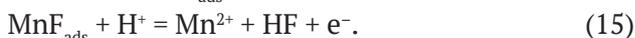
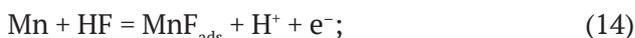
При невысоком содержании кремния могут образовываться изолированные силанольные группы $Si-OH$, лимитирующей стадией их растворения будет являться реакция 11, согласно которой порядок реакции по HF равен единице:



В результате растворения диоксида кремния происходит активация процессов, связанных с ионизацией марганца. Электрохимическое растворение марганца в кислых средах может быть представлено в виде стадий [25]:



При содержании в растворе фтороводородной кислоты в процессе ионизации марганца могут принимать участие молекулы HF , например, в соответствии со схемой:



В связи с тем, что растворение диоксида кремния характеризуется первым (реакция 11) или вторым порядком (реакция 10) по HF , а растворение марганца имеет первый порядок (реакция 14), можно сделать заключение, что в области первого анодного участка процесс растворения $MnSi$ -электрода будет преимущественно определяться растворением диоксида кремния. Значения порядка реакции в этой области постепенно уменьшаются от 1.8 до 1.1 (рис. 3), что, по-видимому, указывает на смешанный характер связей на поверхности силицида; присутствуют как силанольные, так и силоксановые группы.

С ростом поляризации значения порядка реакции уменьшаются до ~ 0.5 ; согласно рис. 3 минимум порядка реакции соответствует максимуму на анодных кривых ($E \approx 1.0$ В). В работах [22–24, 26] описывается аномальное растворение марганца в кислых бесфторидных средах, в то время как в составе силицида марганец более устойчив [16, 17]. Добавление фторида натрия, по-видимому, приводит к активации анодного растворения марганца из силицида. В результате регистрируемый ток преимущественно соответствует процессам окисления и растворения марганца (реакции 3, 4 и 5), которые слабо зависят от наличия HF в составе электролита. Последнее обуславливает низкие значения n_{NaF} .

При $E > 0.9$ В порядок реакции начинает постепенно увеличиваться и достигает пика при потенциалах области пассивации на поляризационных кривых. По-видимому, это связано с накоплением на поверхности электрода пассивирующих продуктов анодного окисления марганца и кремния (оксидов Mn_2O_3 , MnO_2 и SiO_2), растворение которых протекает с участием молекул HF. В работах [27, 28] предложена схема процесса растворения оксидов никеля (II) и железа (III) в кислом фторидсодержащем электролите; для оксида марганца (IV) в соответствии с [28] можно написать:

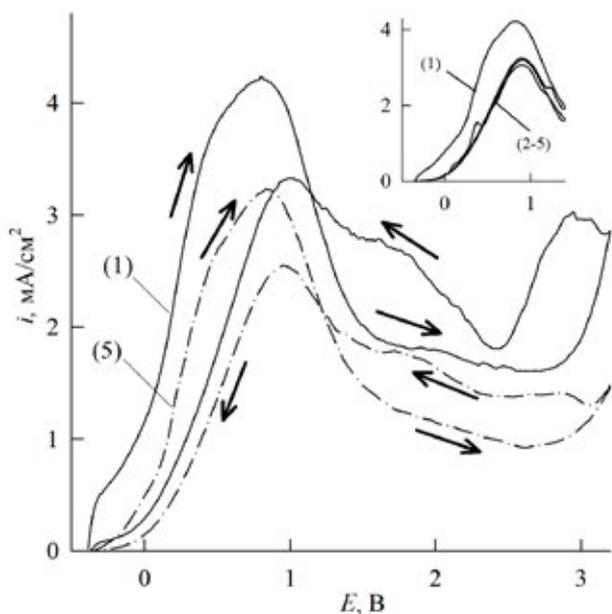
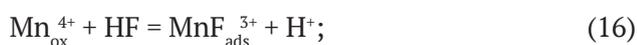
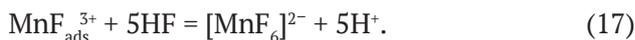


Рис. 4. Циклические вольтамперные кривые MnSi-электрода в растворе $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ M NaF}$. Номер – цикл поляризации. В верхнем правом углу – 5 циклов поляризации при потенциале реверса $E_{\text{реверс}} = 1.4$ В



В области перепассивации порядок реакции стремится к нулю.

На протекание нескольких процессов окисления и растворения MnSi-электрода в фторидсодержащем электролите указывает ход ЦВА-кривых (рис. 4.). В первом цикле поляризации на ЦВА-кривой в области потенциалов от $E_{\text{кор}}$ до $E = 3.2$ В регистрируется три анодных пика в прямом и обратном направлении. С увеличением номера цикла поляризации наблюдается небольшое снижение значений плотности тока растворения. При постепенном уменьшении потенциала реверса сначала до 2.2 В (до области перепассивации), затем до 1.4 В (до начала области пассивации) ход ЦВА-кривых в прямом и обратном направлении остается неизменным. Более заметное уменьшение токов растворения силицида марганца с ростом цикла поляризации при потенциале реверса 3.2 В по сравнению с $E_{\text{реверс}}$ до 1.4 и 2.2 В указывает на накопление на поверхности силицида пассивирующих продуктов анодного окисления, которые не полностью удаляются в присутствии фторида и вызывают частичную пассивацию электрода.

На рис. 5 представлена зависимость дифференциальной емкости MnSi-электрода от потенциала в полулогарифмических координатах. Значения дифференциальной емкости расчи-

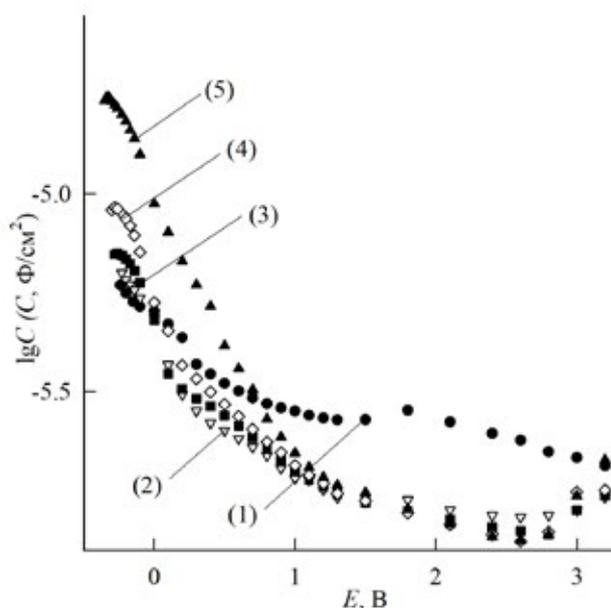


Рис. 5. Зависимость логарифма дифференциальной емкости от потенциала MnSi-электрода в растворах $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (1) и $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (x) \text{ M NaF}$, где $x = 0.0025$ (2); 0.005 (3); 0.01 (4), 0.05 (5)

тывали по соотношению $C = -1/(\omega Z''')$, где ω – круговая частота переменного тока, Z''' – мнимая составляющая импеданса при частоте 10 кГц. Максимальные значения дифференциальной емкости наблюдаются при потенциалах, близких к $E_{кор}$, и составляют ~ 16.5 мкФ/см² в растворе, содержащем 0.05 М NaF. При постепенном увеличении потенциала дифференциальная емкость резко уменьшается, падение тем сильнее, чем выше концентрация фторид-ионов в растворе. При потенциалах выше 1.0 В значения дифференциальной емкости не зависят от концентрации фторид-ионов. Как и на поляризационных кривых (рис. 1) на C, E -зависимостях можно выделить четыре линейных участка, изменение наклона которых указывает на изменение состояния поверхности. Постепенное уменьшение значений дифференциальной емкости с 16.5 до 2 мкФ/см² может указывать на образование на поверхности силицида соединений, характеризующихся низкой проводимостью (удельное сопротивление $\rho(\text{SiO}_2) \approx (10^{12} - 10^{16})$ Ом·см [21]; $\rho(\text{Mn}_2\text{O}_3) \approx 10^5$ Ом·см; $\rho(\text{MnO}_2) \approx (10^{-1} - 10^2)$ Ом·см [29]); согласно реакциям 10, 11 следует ожидать образования большого числа связей Si-F. Авторы [30, 31] отмечают, что поляризуемость связи Si-F меньше, чем связи Si-OH.

Спектры импеданса MnSi-электрода в растворах серной кислоты с добавлением фторида натрия имеют более сложный вид, чем в бесфторидном растворе [16]. Вид спектров импеданса изменяется с ходом поляризационной кривой и варьированием концентрации фторид-ионов (рис. 6), что указывает на разнообразие процессов растворения и пассивации силицида.

При потенциалах I анодного участка в растворах с малой концентрацией NaF (≤ 0.01 М) на комплексной Z -плоскости регистрируются емкостные полуокружности с центром в области $Z'' > 0$; система характеризуется высокими значениями модуля импеданса $|Z|$ (~ 90 кОм·см²), с ростом поляризации отмечается увеличение $|Z|$. Подобные закономерности также наблюдались для MnSi в бесфторидном растворе серной кислоты ($|Z| \approx 250$ кОм·см²), в котором поведение силицида определяется барьерной пленкой диоксида кремния [16]. По-видимому, при невысоком содержании фторид-ионов пассивирующее действие диоксида кремния сохраняется, однако отмечается ослабление барьерных свойств оксидной пленки. При концентрации NaF, равной 0.05 М, на спектрах импеданса в области низких частот (НЧ) появляется дополнительная емкост-

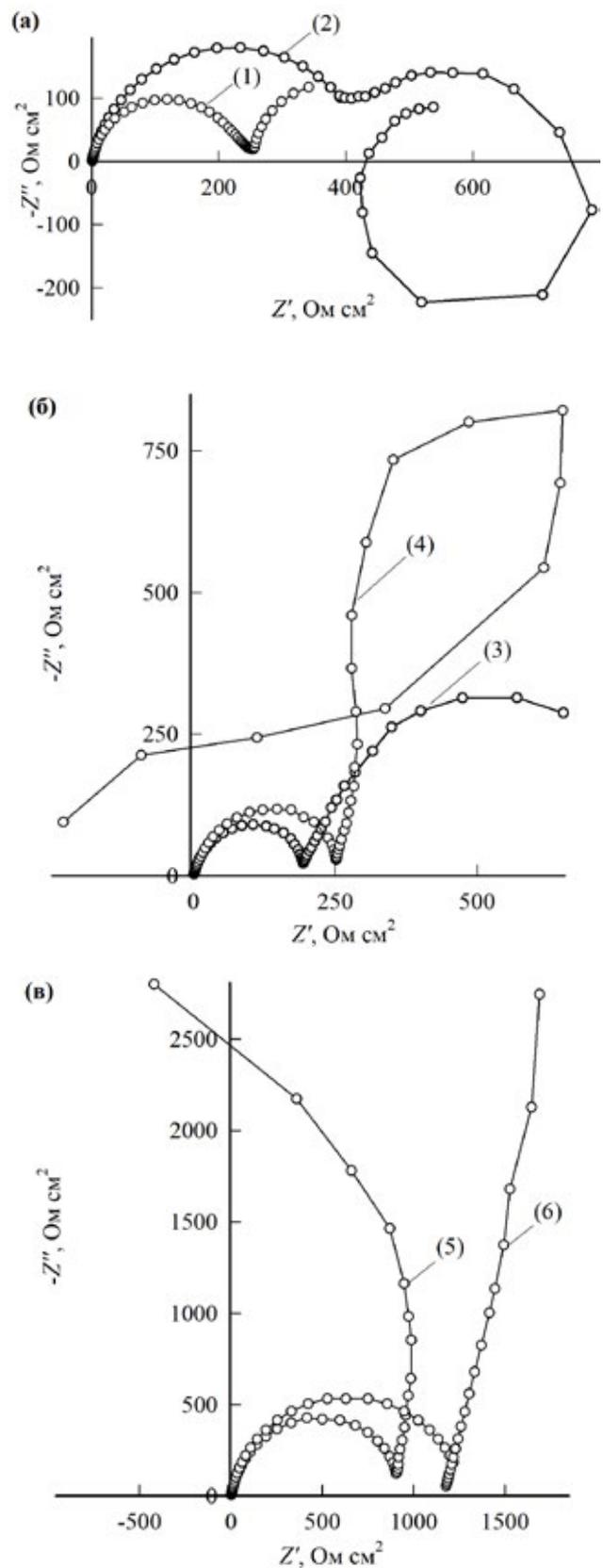


Рис. 6. Спектры импеданса MnSi-электрода в растворе 0.5 М H₂SO₄ + 0.05 М NaF при E, В: -0.32 (1); 0 (2); 0.9 (3); 1.1 (4); 1.8 (5); 2.6 (6)

ная полуокружность (рис. 6а), свидетельствующая о стадийном характере процессов окисления составляющих силицида марганца, сопровождающихся адсорбцией промежуточных соединений на электродной поверхности (реакции 10–15). Вид спектров импеданса подтверждает предположения, сделанные на основании постоянно токовых измерений и расчетов порядка реакции n_{NaF} .

Спектры импеданса в области потенциалов II анодного участка (рис. 6а, $E = 0$ V) содержат несколько полуокружностей: не менее двух емкостных полуокружностей в области высоких частот (ВЧ), одну индуктивную полуокружность и одну емкостную дугу в области НЧ. С ростом потенциала диаметр НЧ-полуокружностей уменьшается, при определенных потенциалах регистрируется несколько петель. Усложнение вида графиков импеданса по сравнению с графиками на I участке свидетельствует о присутствии на поверхности силицида в данной области потенциалов нескольких видов интермедиатов, образующихся при ионизации марганца и кремния (реакции 10–12, 14); вероятно, дополнительно регистрируются интермедиаты, образующиеся при растворении оксида марганца (II) в присутствии фторид-ионов.

При приближении к максимуму анодной поляризационной кривой (при E от 0.5 до 0.8 В) отмечается увеличение диаметра второй емкостной полуокружности. Вблизи максимума $E \approx 0.9$ В этот участок спектров импеданса имеет вид практически вертикальной прямой, в НЧ-области дополнительно регистрируется искаженная емкостная полуокружность (рис. 6б). В конце III анодного участка (при $E = 1.8$ В) спектры импеданса содержат ВЧ-емкостную полуокружность и НЧ-полуокружность, которая при $\omega \rightarrow 0$ регистрируется в области отрицательных Z' . При дальнейшем повышении потенциала диаметр НЧ-полуокружности увеличивается заметно быстрее, чем диаметр ВЧ-полуокружности (рис. 6в). Подобный вид спектров импеданса указывает на протекание пассивационных процессов (реакции 1, 5–8), что коррелирует с областью отрицательного наклона di/dE на анодных поляризационных кривых при этих E (рис. 1).

В области потенциалов выделения кислорода спектры импеданса силицида марганца в фторидсодержащем электролите имеют такой же вид, как и в бесфторидном растворе и представляют собой две хорошо разделенные емкостные полуокружности; при максимальной поля-

ризации ($E = 3.2$ В) к ним добавляется индуктивная НЧ-дуга. Последнее свидетельствует о разрушении оксидной пленки на поверхности Mn-Si-электрода в бесфторидном растворе и удалении оксидов марганца и кремния (MnO_2 и SiO_2) в фторидсодержащем электролите, что делает возможным выделение кислорода.

4. Заключение

Исследование анодного поведения MnSi-электрода в растворах 0.5 М H_2SO_4 + (0.0025 – 0.05) М NaF указывает на сильное влияние фторид-ионов на процессы анодного растворения и пассивации силицида. Поверхностная пленка диоксида кремния, устойчивая в кислоте, при добавлении фторид-ионов подвергается растворению. В результате происходит активация процесса анодного растворения моносилцида марганца. Установлено, что при невысоких анодных поляризациях (от $E_{\text{кор}}$ до $E \approx -0.2$ В) влияние диоксида кремния сохраняется, скорость его растворения определяет анодную стойкость силицида. В диапазоне потенциалов (от -0.2 В до 0.9 В) существенный вклад в кинетику анодных процессов вносят реакции ионизации и окисления марганца (до Mn^{2+} , MnO). Пассивация моносилцида марганца наблюдается при потенциалах (от 0.9 В до 2.0 В) и связана с образованием оксидов марганца и кремния (Mn_2O_3 , MnO_2 и SiO_2). В области перепассивации (от 2.0 до 3.2 В) регистрируются процессы выделения кислорода и дальнейшего окисления марганца (до MnO_4^-).

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. Aoun A., Darwiche F., Hayek S. A., Doumit J. The fluoride debate: the pros and cons of fluoridation. *Preventive Nutrition and Food Science*. 2018;23(3): 171–180. <https://doi.org/10.3746/pnf.2018.23.3.171>
2. Genuino H. C., Opembe N. N., Njagi E. C., McClain S., Suib S. L. A review of hydrofluoric acid and its use in the car wash industry. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2012; 18(5): 1529–1539. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.03.001>

3. Bordzilowski J., Darowicki K. Anti-corrosion protection of chimneys and flue gas ducts. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 1998;45(6): 388–396. <https://doi.org/10.1108/00035599810236243>
4. Palazzo A. Fluoride corrosivity on mild steel in cooling systems. *Materials Performance*. 2017;56: 44–48. Режим доступа: <https://www.materialsperformance.com/articles/material-selection-design/2017/07/fluoride-corrosivity-on-mild-steel-in-cooling-systems>
5. Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И., Курченко Е. И. Коррозионная стойкость металлов и сплавов в системе фторсолей. *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*. 2017;19(4): 75–89. <https://doi.org/10.15593/2224-9877/2017.4.05>
6. Dai H., Shi S., Yang L., Guo C., Chen X. Recent progress on the corrosion behavior of metallic materials in HF solution. *Corrosion Reviews*. 2021;39(4): 313–337. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2020-0101>
7. Luo Z., Zuo J., Jiang H., ... Wei W. Inhibition effect of fluoride ion on corrosion of 304 stainless steel in occluded cell corrosion stage in the presence of chloride ion. *Metals*. 2021;11(350): 1–16. <https://doi.org/10.3390/met11020350>
8. Guo S., Zhang J., Wu W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications. *Progress in Materials Science*. 2018;97: 448–487. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.003>
9. Никитина Е. В., Карфидов Э. А., Зайков Ю. П. Коррозия перспективных металлических материалов во фторидных расплавах для жидкосольевых реакторов. *Расплавы*. 2021;1: 21–45. <https://doi.org/10.31857/S0235010621010072>
10. Kerroum Y., Guenbour A., Bellaouchou A., Id-rissi H., García-Antón J., Zarrouk A. Chemical and physical effects of fluoride on the corrosion of austenitic stainless steel in polluted phosphoric acid. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2019;5(3): 68. <https://doi.org/10.1007/s40735-019-0261-5>
11. Ульянин Е. А., Свистунова Т. В., Левин Ф. Л. *Высоколегированные коррозионностойкие сплавы*. М.: Металлургия; 1987. 88 с.
12. Толманов Н. Д., Чернова Г. П. *Коррозия и коррозионностойкие сплавы*. М.: Металлургия; 1973. 231 с.
13. Мысик В. Ф., Жданов А. В., Павлов В. А. *Металлургия ферросплавов: технологические расчеты: учебное пособие*. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та; 2018. 536 с. Режим доступа: <https://elar.urfu.ru/handle/10995/64931>
14. Мазничевский А. Н., Гойхенберг Ю. Н., Сприкут Р. В. Влияние кремния и микролегирующих элементов на коррозионную стойкость аустенитной стали. *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. 2019;19(2): 14–24. <https://doi.org/10.14529/met190202>
15. Handayani D., Okhuysen V., Wagner N. Machinability of high Mn steel using tool life criteria. *International Journal of Metalcasting*. 2023;17(3): 1–8. <https://doi.org/10.1007/s40962-023-01044-3>
16. Русских М. А., Полковников И. С., Пантелева В. В., Шеин А. Б. Пассивация MnSi-электрода в серноокислых средах. *Вестник Пермского университета. Химия*. 2020;10(2): 50–59. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2020-2-221-232>
17. Полковников И. С., Пантелева В. В., Шеин А. Б. Анодное растворение и пассивация Mn₅Si₃-электрода в кислых и щелочных средах. *Вестник Пермского университета. Химия*. 2019;9(3): 250–265. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2019-3-250-265>
18. Knotter D. M. Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions. *Journal of the American Chemical Society*. 2000;122(18): 4345–4351. <https://doi.org/10.1021/ja993803z>
19. Lehmann V. *Electrochemistry of silicon: instrumentation, science. Materials and applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2002. 273 p. <https://doi.org/10.1002/3527600272>
20. Memming R., Schwandt G. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions. *Surface Science*. 1966;4: 109–124. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(66\)90071-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(66)90071-9)
21. Zhang X. G. *Electrochemistry of silicon and its oxide*. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publ.; 2001. 510 p.
22. Агладзе Р. И. *Электрохимия марганца*. Тбилиси: Изд-во АН ГССР; 1957. 518 с.
23. Kemmitt R. D. W., Peacock R. D. *The chemistry of manganese, technetium and rhenium*. Pergamon; 1973. 876 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-018870-6.50005-6>
24. Колотыркин Я. М., Агладзе Т. Р. О химическом растворении марганца. *Защита металлов*. 1968;4(6): 721–724.
25. Burstein G. T., Wright G. A., The anodic dissolution of nickel. I. Perchlorate and fluoride electrolytes. *Electrochimica Acta*. 1975;20: 95–99. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(75\)85049-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(75)85049-3)
26. Toro N., Saldaña M., Gálvez E., ... Hernández P. C. Optimization of parameters for the dissolution of Mn from manganese nodules with the use of tailings in an acid medium. *Minerals*. 2019;9(7): 387–398. <https://doi.org/10.3390/min9070387>
27. Löchel B., Strehblow H.-H., Sakashita M. Breakdown of passivity of nickel by fluoride. *Journal of The Electrochemical Society*. 1984;131(3): 522–529. <https://doi.org/10.1149/1.2115620>
28. Löchel B., Strehblow H.-H. Breakdown of passivity of iron by fluoride. *Electrochimica Acta*. 1983;28(4): 565–571. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85043-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85043-9)

29. Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И. С. *Электропроводность окисных систем и пленочных структур*. М.: Наука; 1978. 168 с.

30. Baklanov M., Green M., Maex K. *Dielectric films for advanced microelectronics*. John Wiley & Sons; 2007. 512 p. <https://doi.org/10.1002/9780470017944>

31. Seshan K., Schepis D. *Handbook of thin film deposition*. Norwich, New York, U.S.A.: William Andrew Publ.; 2018. 470 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812311-9.00030-x>

Информация об авторах

Полковников Игорь Сергеевич, аспирант кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4381-6467>
igorpokovnikov@mail.ru

Пантелеева Виктория Вячеславовна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1506-6665>
vikpant@mail.ru

Шеин Анатолий Борисович, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>
ashein@psu.ru

Поступила в редакцию 06.06.2023; одобрена после рецензирования 24.11.2023; принята к публикации 15.12.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.161

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11942>Стабилизация фазы $Ba_4Y_3F_{17}$ в системе $NaF-BaF_2-YF_3$ П. П. Федоров[✉], А. А. Волчек, В. В. Воронов, А. А. Александров, С. В. Кузнецов*Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация*

Аннотация

Путем твердофазного спекания компонентов во фторирующей атмосфере при 750 °С на протяжении двух недель с закалкой в жидком азоте изучено фазообразование в системе $NaF-BaF_2-YF_3$.

Подготовленные образцы запаковывали в никелевые капилляры, которые вместе с гидрофторидом бария $BaF_2 \cdot HF$ помещали в медные контейнеры. Контейнеры заваривали аргоно-дуговой сваркой. Фторирующая атмосфера создавалась пиролизом гидрофторида бария $BaF_2 \cdot HF$. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре Bruker D8 Advanced, излучение $CuK\alpha$. Для обработки дифрактограмм было использовано программное обеспечение TOPAS, DifWin, и Powder 2.0.

Фторид натрия является хорошей спекающей добавкой, введение его уже в количестве 5 мол. % NaF позволило синтезировать хорошие спеки с четкими дифрактограммами. Обнаружено образование твердого раствора на основе соединения $Ba_4Y_3F_{17}$ с тригонально-искаженной структурой флюорита (пр. группа $R\bar{3}$) с содержанием до ~ 20 мол. % NaF . Параметры тригональной ячейки связаны с параметром флюоритовой субъединицы a_0 соотношениями $a \sim \sqrt{7}/2a_0$, $c \sim 2\sqrt{3}a_0$. Общая формула образующегося твердого раствора $Ba_{1-x-y}Y_xNaF_{2+x-y}$. Введение фторида натрия уменьшает параметры тригональной решетки и сопровождается образованием анионных вакансий. Стабилизация структуры, выражающаяся в расширении области гомогенности фазы на основе $Ba_4Y_3F_{17}$, по-видимому, связана с исчезновением интерстициальных ионов фтора, находящихся в анионном окружении в структуре $Ba_4Y_3F_{17}$ как в кубооктаэдрической полости кластеров Y_6F_{36} , так и в центре кубов F_8 .

Соответствующий твердый раствор может быть основой новых материалов фотоники. Система $NaF-BaF_2-YF_3$ аналогична изученной ранее системе $NaF-BaF_2-GdF_3$.

Ключевые слова: фторид натрия, фторид бария, фторид иттрия, твердый раствор

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

Благодарности: В работе использовалось оборудование центра коллективного пользования ИОФ РАН.

Для цитирования: Федоров П. П., Волчек А. А., Воронов В. В., Александров А. А., Кузнецов С. В. Стабилизация фазы $Ba_4Y_3F_{17}$ в системе $NaF-BaF_2-YF_3$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 314–320. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11942>

For citation: Fedorov P. P., Volchek A. A., Voronov V. V., Aleksandrov A. A., Kuznetsov S. V. Stabilization of the $Ba_4Y_3F_{17}$ phase in the $NaF-BaF_2-YF_3$ system. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 314–320. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11942>

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

© Федоров П. П., Волчек А. А., Воронов В. В., Александров А. А., Кузнецов С. В., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

При изучении фазовых диаграмм систем фторида бария (BaF_2) с фторидами редкоземельных элементов (RF_3) для $R = Sm-Lu, Y$ Ткаченко и Соболев [1–3] выявили, что наряду с твердыми растворами $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ флюоритовой структуры и соединениями BaR_2F_8 ($R = Ho-Lu, Y$), образуются упорядоченные флюоритоподобные фазы $Ba_4R_3F_{17}$. Ранее монокристаллы такой фазы вырастили из нестехиометрического расплава Гуггенгейм и Джонсон, однако они ошибочно приписали им состав $BaRF_5$ [4]. Кизер и Грайс [5–7] обнаружили, что медленное охлаждение твердых растворов $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$, синтезированных при 1000 °С, приводит к их упорядочению с образованием тригонально-искаженных фаз $Ba_4R_3F_{17}$ для $R = Ce-Lu$, и правильно определили пространственную группу симметрии $R-3$. Расшифровка кристаллической структуры $Ba_4R_3F_{17}$ ($R = Yb, Y$) [8] подтвердила правильность данных [5]. Повторное структурное исследование [9] не дало ничего нового. Синтезированы также изоструктурные соединения $Pb_4R_3F_{17}$ ($R = Sm-Lu, Y$) [10], $Pb_8Y_6F_{32}O$ [11] и $Ba_4Bi_3F_{17}$ [12].

Особенность систем BaF_2-RF_3 заключается в том, что при низкотемпературных синтезах твердые растворы $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ на основе фторида бария не образуются. При соосаждении из водных растворов формируются фазы флюоритовой структуры, содержащие 40–50 мол. % RF_3 без признаков упорядочения [13–16]. Такая кубическая фаза синтезирована также для фторида висмута [17]. Состав таких фаз часто рационализуется, следуя ошибке Гуггенгейма и Джонсона, как « $BaRF_5$ » [18–21]. Отсутствие в этих образцах признаков тригонального искажения, присущего фазам $Ba_4R_3F_{17}$, можно интерпретировать как проявление действия правила ступеней Оствальда [22, 23]: метастабильные кубические фазы соответствующего состава являются предшественниками упорядоченных фаз, стабильных при температурах синтеза.

Синтезируемые таким образом фазы малорастворимы в воде в отличие от наночастиц фторида бария. Эти фазы являются матрицами для материалов фотоники [4, 18–21, 24–31].

При исследовании фазообразования при 350–500 °С в системах BaF_2-RF_3 из расплава нитрата натрия с использованием фторида натрия в качестве фторирующего агента [32] было обнаружено, что для РЗЭ иттриевой подгруппы фторид натрия входит в состав продуктов реакции [33, 34] (в отличие от РЗЭ цериевой подгруппы [35, 36]).

Целью данной работы было изучение системы $NaF-BaF_2-YF_3$ методом твердофазного синтеза с целью установления состава образующихся фаз.

2. Методика эксперимента

В эксперименте использовали реактивы: NaF (х.ч., Химмед), BaF_2 (99.99 %, ЛАНХИТ), YF_3 (99.99 %, ЛАНХИТ). Исходные порошки дополнительно очищали от кислородосодержащих примесей плавлением во фторирующей среде CF_4 в графитовых тиглях. Полученные поликристаллические булы измельчали и, в соответствии со стехиометрическими расчетами, подготавливали смеси порошков поликристаллических фторидов. Смеси перетирали в агатовой ступке в течение 15 минут с этиловым спиртом для достижения однородности состава, после чего сушились при 60 °С под ИК-лампой в течение 10 минут и снова перетирали 3 минуты. Подготовленные порошки хранились в эксикаторе во избежание гидратации.

Подготовленные образцы запаковывали в никелевые капилляры, которые вместе с гидрофторидом бария $BaF_2 \cdot HF$ помещали в медные контейнеры. Контейнеры заваривали аргонодуговой сваркой. При нагревании гидрофторид бария разлагался с образованием фторирующей атмосферы.

Спекание перетертых смесей NaF, BaF_2, YF_3 проводили при следующих условиях: температура выдержки – 750 °С, время нагрева – 2.5 ч., время выдержки – 336 ч. После спекания контейнеры закалывали в жидком азоте.

Использованная методика отжига и закалки близка к методике, использованной при изучении фазовых равновесий в системах MF_2-RF_3 , $M = Ca, Sr, Ba$ в работах [1, 37, 38]. Закалка в жидком азоте является менее эффективной по сравнению с закалкой в воде из-за низкой теплоты испарения жидкого азота и низкой теплоемкости газообразного азота, но предотвращает возможность пирогидролита образцов при попадании воды внутрь контейнера за счет катастрофического растрескивания сварных швов.

Синтезированные образцы исследовали рентгенофазовым и частично термическим анализом. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advanced, излучение $CuK\alpha$. Для обработки рентгенограмм использовали программное обеспечение TOPAS, DifWin и Powder 2.0.

3. Результаты и обсуждение

Фазовые равновесия в системе $NaF-BaF_2-YF_3$ отличаются большой сложностью. Заметим, что спекание в бинарной системе BaF_2-YF_3 при $750\text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении двух недель не привело к установлению равновесия. На дифрактограммах была зафиксирована смесь фаз, включая рефлексы соединения BaY_2F_8 . Заметим, что исследование этой системы в работе [1, 2] было ограничено температурой $870\text{ }^\circ\text{C}$. Время установления равновесия, определяемое коэффициентами диффузии катионов, при понижении температуры становится слишком большим [39], но добавка уже 5 мол. % фторида натрия позволила синтезировать хорошие спеки с разрешающимися пиками на дифрактограммах.

На рис. 1 представлен участок фазовой диаграммы $NaF-BaF_2-YF_3$, построенной на основании данных рентгенофазового анализа отожженных образцов. Область гомогенности твердого раствора на основе $Ba_4Y_3F_{17}$ оконтуривается вполне отчетливо. Максимальное содержание фторида натрия в этом твердом растворе составляет около 20 мол. % NaF . Параметры решетки этого твердого раствора (фаза R) приведены в табл. 1. Можно видеть (рис. 2), что увеличение количества натрия в твердом растворе приводит к уменьшению параметров решетки.

Заметим, что в бинарной системе BaF_2-YF_3 имеется небольшая область гомогенности

этой фазы. По данным [5] она составляет 41–44 мол. % YF_3 . Как можно видеть из рис. 1, введение натрия резко расширяет область гомогенности. Таким образом, можно констатировать, что гетеровалентный изоморфизм [40] стабилизирует кристаллическую решетку фазы R . Такое же явление наблюдалось ранее и в системе $NaF-BaF_2-GdF_3$ [41].

Естественно ожидать, что имеет место частичное катионное замещение натрием ионов иттрия, близких по размерам. Такое замещение имеет место, например, во флюоритовой фазе, образующейся в системе $NaF-YF_3$ [3]. Исследования строения флюоритоподобных фаз, образующихся в системе $NaF-BaF_2-YF_3$, показало, что натрий способен также частично замещать и барий в его кристаллографических позициях (фаза $BaN_{0.25}Y_{2.75}F_{10.5}$) [34].

Исследуемая нами фаза R является производной от структурного типа флюорита. Общая формула ее может быть записана следующим образом: $Ba_{1-x-y}Y_xNa_yF_{2+x-y}$. Параметры тригональной ячейки связаны с параметром флюоритовой субъединицы a_0 соотношениями $a \sim \sqrt{7}/2a_0$, $c \sim 2\sqrt{3}a_0$ [5, 8]. В структуре $Ba_4Y_3F_{17}$ имеются комплексы Y_6F_{37} из 6 ионов иттрия с внутренней кубооктаэдрической полостью, образованной анионами, в которую входит дополнительный ион фтора, находящийся в однозарядном окружении (позиции F8 по [8, 12]). Кроме того, имеются такие же интерстициальные ионы фтора, находя-

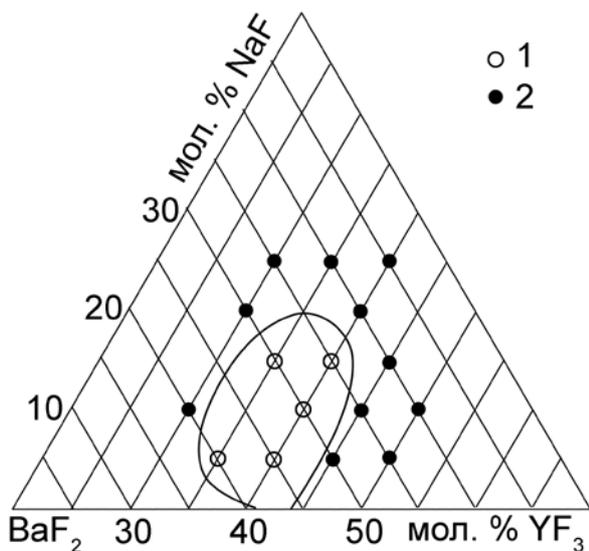


Рис. 1. Концентрационная область существования фазы R в системе $NaF-BaF_2-YF_3$ при $750\text{ }^\circ\text{C}$. 1 – однофазные образцы, 2 – двух- или трехфазные образцы

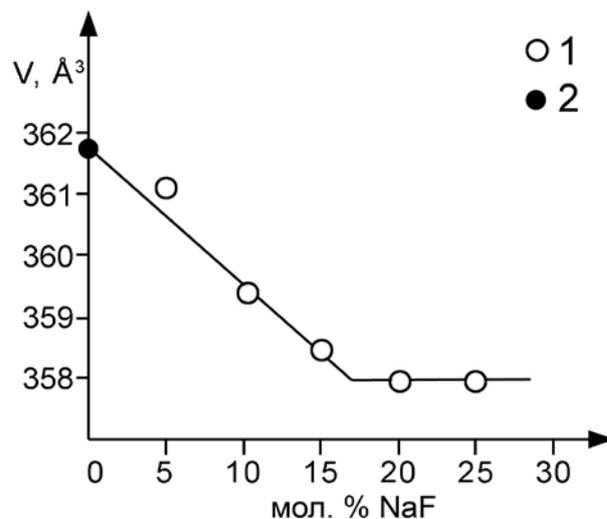


Рис. 2. Изменение мольного объема фазы R при постоянном содержании фторида иттрия (40 мол. % YF_3). 1 – наши данные, 2 – данные Грейса и Кизера [6], экстраполяция на 40 мол. % YF_3

Таблица 1. Рентгенографические характеристики твердого раствора (фаза R). Тригональная сингония, пр. гр. $R-3$, $Z = 6$ при расчете на формулу $Ba_4R_3F_{17}$

Состав смеси фторидов, мол. %	Параметры решетки R фазы, Å	Объем элементарной ячейки, Å ³	Мольный объем, Å ³
5 % NaF – 60 % BaF ₂ – 35 % YF ₃ однофазный образец	a = 11.141 c = 20.57	2211.5	368.6
5 % NaF – 55 % BaF ₂ – 40 % YF ₃ однофазный образец	a = 11.074 c = 20.41	2167.0	361.2
5 % NaF – 50 % BaF ₂ – 45 % YF ₃	a = 11.046 c = 20.36	2150.9	358.5
5 % NaF – 45 % BaF ₂ – 50 % YF ₃	a = 11.081 c = 20.35	2163.9	360.7
10 % NaF – 60 % BaF ₂ – 30 % YF ₃	a = 11.131 c = 20.63	2213.2	368.9
10 % NaF – 50 % BaF ₂ – 40 % YF ₃ однофазный образец	a = 11.055 c = 20.37	2156.2	359.4
10 % NaF – 45 % BaF ₂ – 45 % YF ₃	a = 11.040 c = 20.36	2149.1	358.2
10 % NaF – 40 % BaF ₂ – 50 % YF ₃	a = 11.049 c = 20.35	2151.9	358.7
15 % NaF – 50 % BaF ₂ – 35 % YF ₃ однофазный образец	a = 11.101 c = 20.47	2184.5	364.1
15 % NaF – 45 % BaF ₂ – 40 % YF ₃ однофазный образец	a = 11.044 c = 20.36	2150.7	358.5
15 % NaF – 40 % BaF ₂ – 45 % YF ₃	a = 11.040 c = 20.36	2148.8	358.1
15 % NaF – 35 % BaF ₂ – 50 % YF ₃	a = 11.068 c = 20.41	2164.9	360.8
20 % NaF – 50 % BaF ₂ – 30 % YF ₃	a = 11.146 c = 20.60	2215.8	369.3
20 % NaF – 40 % BaF ₂ – 40 % YF ₃	a = 11.038 c = 20.36	2147.9	358.0
25 % NaF – 40 % BaF ₂ – 35 % YF ₃	a = 11.065 c = 20.39	2162.0	360.3
25 % NaF – 35 % BaF ₂ – 40 % YF ₃	a = 11.038 c = 20.36	2148.0	358.0
25 % NaF – 30 % BaF ₂ – 45 % YF ₃	a = 11.042 c = 20.36	2149.3	358.2
30 % NaF – 30 % BaF ₂ – 40 % YF ₃	a = 11.040 c = 20.36	2149.2	358.2

щиеся в кубическом окружении (позиции F7 по [8, 12]). Именно такие интерстициальные ионы фтора и должны исчезать при появлении анионных вакансий, что и приводит к стабилизации кристаллической структуры.

4. Заключение

Таким образом, проведенное исследование показало, что в тройной системе $NaF-BaF_2-YF_3$ введение фторида натрия стабилизирует фазу $Ba_4Y_3F_{17}$, расширяя область ее гомогенности. Со-

ответствующий твердый раствор может быть основой новых материалов фотоники.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы не имеют явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Список литературы

1. Ткаченко Н. Л., Швантнер М., Соболев Б. П. Диаграмма состояния системы BaF_2-YF_3 . *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1977;13(5):847–849.
2. Sobolev B. P., Tkachenko N. L. Phase diagrams of $BaF_2-(Y, Ln)F_3$ systems. *Journal of the Less Common Metals*. 1982;85: 155–170. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90067-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90067-4)
3. Sobolev B. P. *The rare earth trifluorides. Part 1. The high temperature chemistry of the rare earth trifluorides*. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans; 2000. 520 p.
4. Guggenheim H. J., Johnson L. F. New fluoride compounds for efficient infrared-to-visible conversion. *Applied Physics Letters*. 1969;15(2): 51–52. <https://doi.org/10.1063/1.1652898>
5. Kieser M., Greis O. Darstellung und Eigenschaften der Fluorituberstrukturhasen $Ba_4SE_3F_{17}$ mit $SE = Ce-Nd, Sm-Lu$ und Y . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1980;469: 164–171. <https://doi.org/10.1002/zaac.19804690123>
6. Greis O., Kieser M. Electron diffraction from single crystals of $Ba_4Pr_3F_{17}$, $Ba_4Nd_3F_{17}$, $Ba_4Gd_3F_{17}$ and $Ba_4Dy_3F_{17}$. *Journal of the Less Common Metals*. 1980;75(1): 119–123. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90376-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90376-8)
7. Greis O., Haschke J. M. Rare earth fluorides. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. K. A. Gschneidner & Le Roy Eyring (eds.). Amsterdam, N.Y., Oxford: 1982;5: 387–460. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(82\)05008-9](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(82)05008-9)
8. Максимов Б. А., Соланс Х., Дудка А. П., ... Соболев Б. П. Кристаллическая структура $Ba_4R_3F_{17}$ ($R = Y, Yb$), формирующаяся на основе матрицы флюорита: упорядочение катионов и особенности анионного мотива. *Кристаллография*. 1996;41(1): 51–59.
9. Tyagi F. K., Kohler J. Preparation and structural elucidation of new anion-excess fluorite variant $Ba_4Er_3F_{17}$. *Solid State Science*. 2001;3: 689–695. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(01\)01167-0](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(01)01167-0)
10. Greis O., Uwais B. M., Horne W. Preparation and characterization of superstructure phases $Pb_4R_3F_{17}$ with $R = Sm, Gd$ and Er to Lu . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1989;186: 104–107.
11. Dib A., Aleonard S. J. Structure cristalline de $Pb_8Y_6F_{32}O$. *Journal of Solid State Chemistry*. 1986;64(2): 148–161. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90134-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90134-9)
12. Dombrovski E. N., Serov T. V., Abakumov A. M., Ardashnikova E. I., Dolgikh V. A., Van Tendeloo G. The structural investigation of $Ba_4Bi_3F_{17}$. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004;177(1): 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.08.022>
13. Кузнецов С. В., Яроцкая И. В., Федоров П. П., ... Осико В. В. Получение нанопорошков твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$; $R = Ce, Nd, Er, Yb$). *Журнал неорганической химии*. 2007;52(3): 364–369. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9517093>
14. Kuznetsov S. V., Fedorov P. P., Voronov V. V., Samarina K. S., Ermakov R. P., Osiko V. V. Synthesis of $Ba_4R_3F_{17}$ (R stands for rare-earth elements) powders and transparent compacts on their base. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010;55(4): 484–493. <https://doi.org/10.1134/S0036023610040029>
15. Fedorov P. P., Mayakova M. N., Kuznetsov S. V., ... Osiko V. V. Co-Precipitation of Yttrium and Barium Fluorides from Aqueous Solutions. *Materials Research Bulletin*. 2012;47: 1794–1799. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.03.027>
16. Mayakova M. N., Voronov V. V., Iskhakova L. D., Kuznetsov S. V., Fedorov P. P. Low-temperature phase formation in the BaF_2-CeF_3 system. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2016;187: 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.05.008>
17. Федоров П. П., Маякова М. Н., Кузнецов С. В., ... Исакова Л. Д. Исследование соосаждения фторидов бария и висмута из водных растворов: нанохимические эффекты. *Российские нанотехнологии*. 2011;6(3-4): 33–37. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15635356>
18. Zhang C., Ma P., Li C., ... Lin J. Controllable and white upconversion luminescence in $BaYF_5:Ln^{3+}$ ($Ln = Yb, Er, Tm$) nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21: 717–723. <https://doi.org/10.1039/C0JM02948C>
19. Lei Y., Pang M., Fan W., ... Zhang H. Microwave-assisted synthesis of hydrophilic $BaYF_5:Tb/Ce, Tb$ green fluorescent colloid nanocrystals. *Dalton Transactions*. 2011;40: 142–145. <https://doi.org/10.1039/C0DT00873G>
20. Lei L., Chen D., Huang F., Yu Y., Wang Y. Syntheses and optical properties of monodisperse $BaLnF_5$ ($Ln = La-Lu, Y$). *Journal of Alloys and Compounds*. 2012;540: 27–31. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.078>
21. Karbowski M., Cichos J. Does $BaYF_5$ exist? – The BaF_2-YF_3 solid solution revisited using photoluminescence spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;673: 258–264. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.255>
22. Ostwald W. Studien ueber die Bildung und Umwandlung fester Koerper. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1897;22: 289–330. <https://doi.org/10.1515/zpch-1897-2233>
23. Threifall T. Structural and thermodynamic explanations of Ostwald's rule. *Organic Process Research & Development*. 2003;7(6): 1017–1027. <https://doi.org/10.1021/op0300261>

24. Nizamutdinov A. S., Kuznetsov S. V., Madirov E. I., ... Fedorov P. P. Down-conversion luminescence of Yb^{3+} in novel $Ba_4Y_3F_{17}:Yb:Ce$ solid solution by excitation of Ce^{3+} in UV spectral range. *Optical Materials*. 2020;108: 110185. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110185>
25. Tomkus M., Natansohn S. J. Anti-Stokes phosphors in BaF_2-RF_3 systems. *Journal of The Electrochemical Society*. 1971;118(3): 70.
26. Johnsen L. F., Guggenheim H. J., Rich T. C., Ostermayer F. W. Infrared-to-visible conversions by rare-earth ions in crystals. *Journal of Applied Physics*. 1972;43(3): 1125–1137. <https://doi.org/10.1063/1.1661225>
27. Rich T. C., Pinnow D. A. Exploring the ultimate efficiency in infrared-to visible converting phosphors activated with Er and sensitized with Yb. *Journal of Applied Physics*. 1972;43(5): 2357–2365. <https://doi.org/10.1063/1.1661503>
28. Xincen L., Gang X., Powell R. C. Fluorescence and energy-transfer characteristics of rare earth ions in $BaYF_5$ crystals. *Journal of Solid State Chemistry*. 1986;62: 83–91. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90219-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90219-7)
29. Liu F., Wang Y., Chen D., ... Huang P. Upconversion emission of a novel glass ceramic containing $Er^{3+}:BaYF_5$ nano-crystals. *Materials Letters*. 2007;61(28): 5022–5025. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.089>
30. Vetrone F., Mahalingam V., Capobianco J. H. Near-infrared-to blue upconversion in colloidal $BaYF_5:Tm^{3+}, Yb^{3+}$ nanocrystals. *Chemistry of Materials*. 2009;21: 1847–1851. <https://doi.org/10.1021/cm900313s>
31. Shan Z., Chen D., Yu Y., ... Wang Y. Upconversion luminescence of Ho^{5+} sensitized by Yb^{5+} in transparent glass ceramic embedding $BaYF_5$ nanocrystals. *Materials Research Bulletin*. 2010;45(8): 1017–1020. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.04.004>
32. Fedorov P., Mayakova M., Alexandrov A., ... Ivanov V. The melt of sodium nitrate as a medium for the synthesis of fluorides. *Inorganics*. 2018;6(2):38. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>
33. Alexandrov A. A., Petrova L. A., Pominova D. V., ... Fedorov P. P. Novel fluoride matrix for dual-range optical sensors and visualization. *Applied Sciences*. 2023;13(18): 9999. <https://doi.org/10.3390/app13189999>
34. Федоров П. П., Волков С. В., Вайтиева Ю. А., Александров А. А., Кузнецов С. В., Конюшкин В. А. Флюоритоподобные фазы на основе фторидов бария и редкоземельных элементов. *Журнал структурной химии*. 2024;65(5): 126843. https://doi.org/10.26902/JSC_id126843
35. 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>
36. Александров А. А., Брагина А. Г., Сорокин Н. И., ... Федоров П. П. Низкотемпературное фазообразование в системе BaF_2-LaF_3 . *Неорганические материалы*. 2023;59(3): 306–316. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23030016>
37. Sobolev B. P., Fedorov P. P. Phase diagrams of the $CaF_2-(Y,Ln)F_3$ systems. I. Experimental. *Journal of the Less Common Metals*. 1978;60(1): 33–46. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90087-5)
38. Sobolev B. P., Seiranian K. B. Phase diagrams of systems $SrF_2-(Y,Ln)F_3$. II. Fusibility of systems and thermal behavior of phases. *Journal of Solid State Chemistry*. 1981;39(2): 337–344. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90268-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90268-1)
39. Федоров П. П. Применение третьего закона термодинамики к фазовым диаграммам. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(11): 1825–1844. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15249597>
40. 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(3): 268–291. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13360696>
41. Павлова Л. Н., Федоров П. П., Ольховая Л. А., Икрами Д. Д., Соболев Б. П. Упорядочение гетеро-валентного твердого раствора флюоритовой структуры в системе $NaF-BaF_2-GdF_3$. *Кристаллография*. 1993;38(2): 164–169.

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

Волчек Ангелина Алексеевна, и. о. м. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7743-1376>

angelina.vol4ek@yandex.ru

Воронov Валерий Вениаминович, к. ф.-м. н., в. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>

voronov@lst.gpi.ru

Александров Александр Александрович, м. н. с.,
Институт общей физики им. А. М. Прохорова Рос-
сийской академии наук (Москва, Российская Фе-
дерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7874-7284>

alexandrov1996@yandex.ru

Кузнецов Сергей Викторович, в. н. с. Институт
общей физики им. А. М. Прохорова Российской
академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>

kouznetzovsv@gmail.com

*Поступила в редакцию 29.11.2023; одобрена по-
сле рецензирования 11.12.2023; принята к публика-
ции 15.12.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.*



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.07:273.54-165

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11943>**Синтез и характеристика гексаборатов свинца и кадмия, легированных Cr³⁺**

Т. Н. Хамаганова ✉

*ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Республика Бурятия Российская Федерация***Аннотация**

Бораты, легированные переходными металлами (Mn, Cu, Cr), проявляют ярко выраженное и длительное свечение при комнатной температуре, высокую мощность и другие выдающиеся характеристики. В этой связи целью работы явилось установление возможности образования боратных материалов, содержащих хром, определение их структуры и термических свойств.

Гетеровалентным замещением ионов Cd²⁺ на ионы Cr³⁺ методом твердофазных реакций при 640 °С синтезированы новые фазы переменного состава в системе PbCd_{2-x}B₆O₁₂: xCr³⁺. Фазы выделены в концентрационном интервале 0 ≤ x ≤ 7.0 мол. % и охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ИК-спектроскопией. По данным РФА и ИК-спектрам полученные бораты кристаллизуются в моноклинной ячейке и отнесены к одному структурному типу (пр. гр. P2₁/n, Z = 4).

Определены кристаллографические характеристики новых фаз. Параметры кристаллических решеток и их объемы монотонно убывают, указывая на образование непрерывного ряда твердых растворов замещения в изученном интервале концентраций. По результатам ДСК образец PbCd_{2-x}B₆O₁₂: 0.03 Cr³⁺ плавится инконгруэнтно при 729 °С.

Ключевые слова: поликристаллы боратов свинца и кадмия, ионы Cr³⁺, твердофазный синтез, твердые растворы, рентгенофазовый анализ, ДСК, ИК-спектроскопия

Источник финансирования: Работа выполнена в рамках Государственного задания БИП СО РАН № 0273-2021-0008.

Благодарности: Исследования проводились с использованием научного оборудования лаборатории оксидных систем БИП СО РАН и ЦКП БИЦ СО РАН. Автор благодарит О. Ж. Аюрову за регистрацию ИК-спектров синтезированных боратов.

Для цитирования: Хамаганова Т. Н. Синтез и характеристика гексаборатов свинца и кадмия, легированных Cr³⁺. Конденсированные среды и межфазные границы. 2024;26(2): 321–326. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11943>

For citation: Khamaganova T. N. Synthesis and characterization of lead and cadmium hexaborates doped with Cr³⁺. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 321–326. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11943>

✉ Хамаганова Татьяна Николаевна, e-mail: khama@binm.ru

© Хамаганова Т. Н., 2024



1. Введение

Одним из эффективных способов улучшения функциональных свойств многих классов неорганических соединений является замещение катионов в их кристаллических структурах. Замещая катионы в пределах структурного типа, можно осуществлять не только направленный синтез нужной кристаллической фазы, но и задавать и регулировать необходимые физико-химические свойства [1–5].

В спектре возбуждения при 300 нм вблизи края поглощения гексабората $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ обнаружены две широкие полосы излучения при 510 и 617 нм [6]. По мнению авторов [6] полосы излучения являются неотъемлемым свойством не легированного соединения и согласуются с полосами излучения в CdB_4O_7 и $\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$.

Построенные нами температурные зависимости интенсивности термолюминесценции полученных новых серий боратов $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12} : x\text{M}$ от состава активных ионов ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$) показали их перспективность [7–9]. На рис. 1 приведены кривые термического высвечивания образцов твердых растворов системы $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12} : \text{Cu}^{2+}$ ($x = 0.01; 0.03; 0.05; 0.06; 0.08$) при возбуждении ультрафиолетом в течение 5 мин. Результаты измерений термолюминесцентной чувствительности нормировались по сигналу от эталона, которым служил фторид лития $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Ti}$ (TLD-100). Интенсивности термолюминесценции изученной серии боратов не уступают ин-

тенсивности первого максимума промышленного люминофора (TLD-100) [9].

Полученные данные позволяют рассматривать материалы на основе гексабората свинца и кадмия как перспективные люминофоры. Ионы хрома Cr^{3+} относятся к числу известных активаторов, успешно применяемых для создания люминесцентных материалов для современной светотехники [10–14]. Представляет интерес изучение свойств вышеуказанных гексаборатов с активными ионами хрома Cr^{3+} для оценки эффективности термолюминесцентных свойств, которые предполагается исследовать в дальнейшем.

Цель настоящей работы – получение поликристаллических образцов фаз на основе двойного бората свинца и кадмия $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$, легированных ионами хрома Cr^{3+} , исследование их методами рентгенографии, ИК- спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

2. Экспериментальная часть

Синтез порошковых препаратов $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12} : x\text{Cr}^{3+}$ проводили методом твердофазных реакций, варьируя содержанием активатора от 1 до 7 мол. %.

Исходными реагентами служили химически чистые борная кислота H_3BO_3 и оксиды металлов PbO , CdO , Cr_2O_3 (ООО «Красный химик», Россия). Оксиды металлов предварительно прокаливали при 500 °С в течение 5–6 ч. Стехиометрические количества исходных реагентов отжигали в интервале от 400 до 640 °С в течение 150 ч с многократной промежуточной гомогенизацией. Температуру синтеза последовательно повышали на 50–100 °С. Перед каждым повышением температуры образцы гомогенизировали и устанавливали их фазовый состав рентгенофазовым анализом (РФА). Идентификацию легированных фаз проводили сопоставлением с рентгенограммой индивидуального бората $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$, структура которого определена на монокристалле [6].

Рентгенографические данные поликристаллов синтезированных боратов получали на порошковом автодифрактометре D8 ADVANCE Bruker AXS с детектором Vantec-1 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Съемку образцов проводили при комнатной температуре в интервале углов дифракции 10–60° с шагом сканирования – 0,02°. Обработка экспериментальных интенсивностей и уточнение параметров элементарных ячеек полученных фаз выполнена с использованием па-

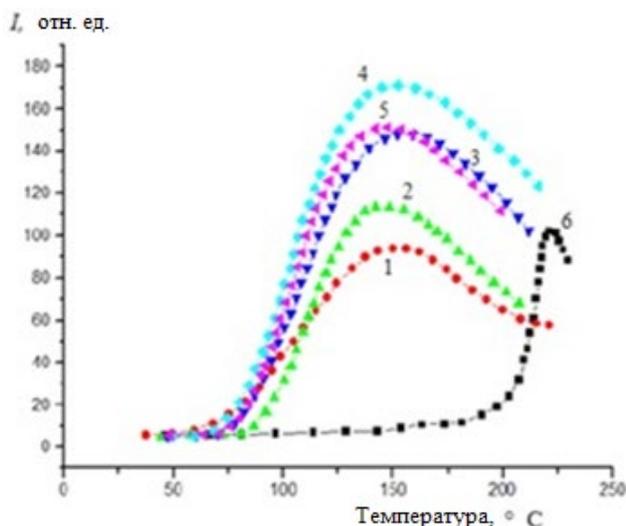


Рис. 1. Кривые термического высвечивания образцов $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12} : x\text{Cu}^{2+}$ с $x = 0.03$ (1), 0.05 (2), 0.07 (3), 0.06 (4), 0.08 (5); LiF – (6) при возбуждении УФ в течение 5 мин

кета программ TOPAS 4.2 [15]. Дифрактограммы легированных образцов и чистого гексабората свинца и кадмия приведены на рис. 2. Монофазность поликристаллов чистого $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ и активированного $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}: 0.03 \text{Cr}^{3+}$ подтверждены методом термического анализа.

Термоаналитические исследования выполнены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449c F1 JUPITER. Навеску массой 19.7 мг помещали в Pt тигель с крышкой и нагревали в атмосфере аргона в интервале 25–800 °С. Скорость нагрева образца составляла 10 °С/мин.

Инфракрасные спектры поглощения синтезированных препаратов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ALPHA (BRUKER) в таблетках с KBr в диапазоне 400–4000 cm^{-1} . Расшифровка спектров и отнесение полос поглощения выполнены на основании данных [16–20].

3. Результаты и обсуждение

Кристаллическая структура $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ представляет собой трехмерный каркас, образованный борокислородными слоями $[\text{B}_6\text{O}_{12}]^{6-}$, простирающимися параллельно плоскости ab [6]. Между ними проходят одномерные туннели 8-членных колец, заполненные цепочками

$\text{Cd}(2)\text{O}_6$ -октаэдров. Цепочки $\text{Cd}(2)\text{O}_6$ -октаэдров, связываясь общими ребрами, формируют новые двумерные $[\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}]^{4-}$ - слои, также параллельные плоскости ab . Двухмерные слои $[\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}]^{4-}$, соединяясь мостиковыми димерами из связанных ребрами $\text{Cd}(1)\text{O}_7$ -полиэдров, формируют трехмерную $[\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}]^{2-}$ анионную сеть. Ионы Pb^{2+} с КЧ = 7 располагаются в пустотах трехмерного каркаса. Атомы бора в структуре координируются тремя и четырьмя атомами кислорода.

РФА образцов, активированных ионами хрома, показал отсутствие примесных фаз. Индексирование рентгенограмм боратов изученной системы выполнены методом структурной аналогии по монокристалльным данным $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ [6]. Кристаллографические характеристики по результатам индексирования рентгенограмм приведены в табл. 1. Все легированные бораты кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$.

В структуре моноклинного $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ атомы кадмия проявляют двоякую координацию с КЧ = 6 и 7. Радиус иона Cr^{3+} для КЧ = 6 согласно [21] составляет 0.615 Å, что немного меньше радиуса иона Cd^{2+} , который для этой координации имеет значение 0.65 Å, а для КЧ = 7 составляет 0.745 Å. Незначительное содержание легирующей добавки и малые размеры их по срав-

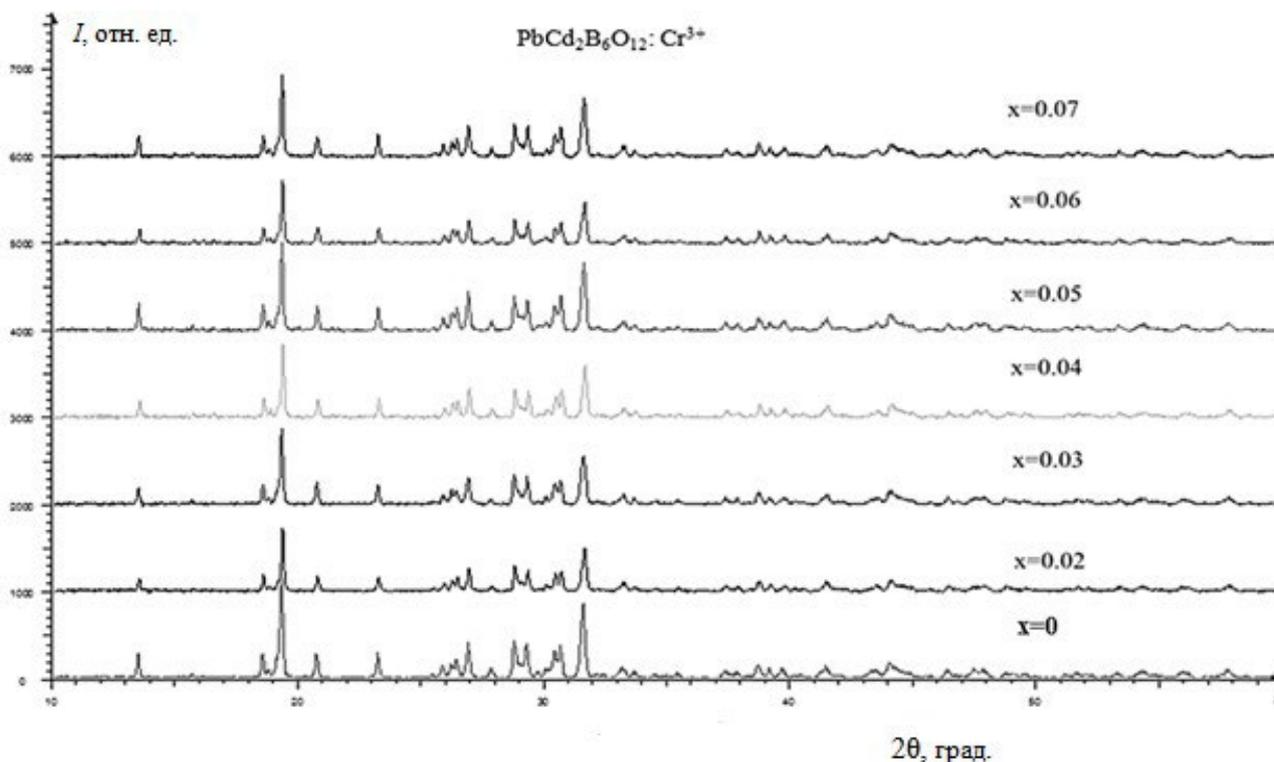


Рис. 2. Рентгенограммы системы $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12}: x\text{Cr}^{3+}$

Таблица 1. Кристаллографические и термические характеристики фаз PbCd_{2-x}B₆O₁₂: xCr³⁺ (пр. гр. P2₁/n, Z = 4)

Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	β, град.	V, Å ³	T _{пл} , °C
PbCd ₂ B ₆ O ₁₂ [6]	6.5570(3)	6.9924(4)	19.2094(10)	90.285(4)	880.72(8)	731
PbCd ₂ B ₆ O ₁₂	6.5618(3)	6.9868(4)	19.2081(8)	90.250(3)	880.61(7)	734
PbCd _{2-x} B ₆ O ₁₂ : 0.02 Cr ³⁺	6.5605(5)	6.9885(9)	19.213(2)	90.253(6)	880.9(2)	
PbCd _{2-x} B ₆ O ₁₂ : 0.03 Cr ³⁺	6.5598(6)	6.9861(7)	19.219(1)	90.246(5)	880.8(1)	729
PbCd _{2-x} B ₆ O ₁₂ : 0.04 Cr ³⁺	6.5573(6)	6.9855(7)	19.204(2)	90.248(6)	879.7(1)	
PbCd _{2-x} B ₆ O ₁₂ : 0.05 Cr ³⁺	6.5567(7)	6.9852(6)	19.217(1)	90.244(6)	880.0(1)	
PbCd _{2-x} B ₆ O ₁₂ : 0.06 Cr ³⁺	6.5546(6)	6.9793(7)	19.215(6)	90.228(6)	878.9(1)	
PbCd _{2-x} B ₆ O ₁₂ : 0.07 Cr ³⁺	6.5508(5)	6.9801(8)	19.207(2)	90.224(5)	878.3(1)	

нению с радиусом ионов заместителя не приводят к перестройке структуры, о чем свидетельствуют параметры решеток твердых растворов. Видно, что полученные фазы кристаллизуются в одном структурном типе с исходной матрицей, образуя непрерывный ряд твердых растворов замещения PbCd_{2-x}B₆O₁₂: xCr³⁺ в рассматриваемом концентрационном интервале 0 ≤ x ≤ 7.0 мол. %.

На рис. 3 показана кривая нагревания образца PbCd_{2-x}B₆O₁₂: 0.03Cr³⁺, содержащая один эндотермический эффект при 729 °C, соответствующий процессу плавления образца. В процессе подъема температуры масса бората оставалась постоянной вплоть до его плавления. Аналогичный термоэффект был обнаружен для чистого гексабората PbCd₂B₆O₁₂ [7].

Рентгенограмма расплава порошка PbCd_{2-x}B₆O₁₂: 0.03Cr³⁺ содержала основные рефлексы фаз, идентифицированных как CdB₄O₇, PbO,

указывая на инконгруэнтный характер плавления бората. Результаты РФА находятся в согласии с ранее полученными нами данными [7–9]. В табл. 2 приведены температуры плавления некоторых активированных боратов свинца и кадмия.

ИК-спектры образцов PbCd₂B₆O₁₂ (1) и PbCd_{2-x}B₆O₁₂: 0.03 Cr³⁺ (2), представленные на рис. 4, содержат большое количество полос в области 600–1400 см⁻¹ и проявляют значительное сходство. Сложное строение борокислородного каркаса исследуемых боратов не позволяет провести строгую интерпретацию спектров. Сходство по форме и расположению полос поглощения указывает на одинаковый тип координации атомов бора в обеих фазах и подтверждает результаты РФА о близости их кристаллических структур. Полосы в спектрах поглощения обусловлены присутствием в структуре PbCd₂B₆O₁₂ BO₃-треугольников и BO₄-тетраэдров, колебания ко-

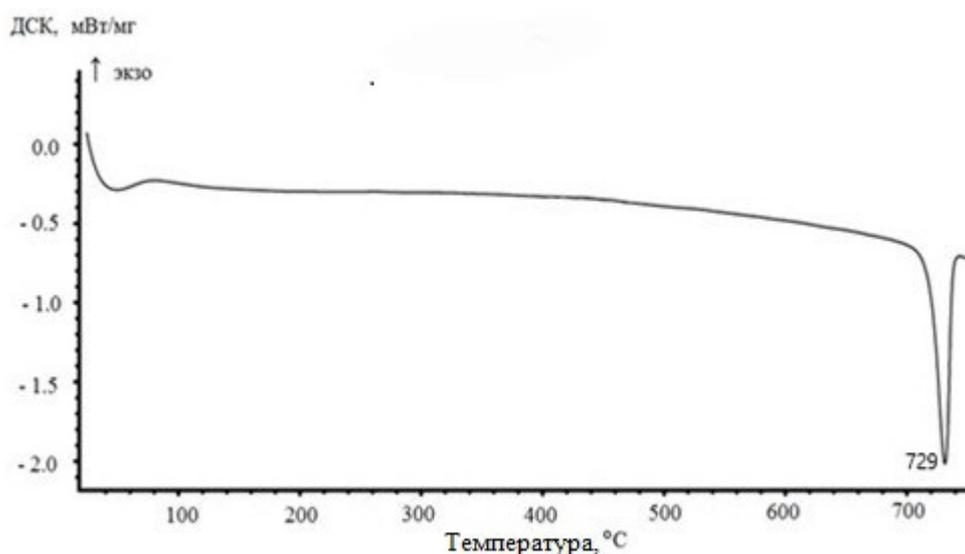
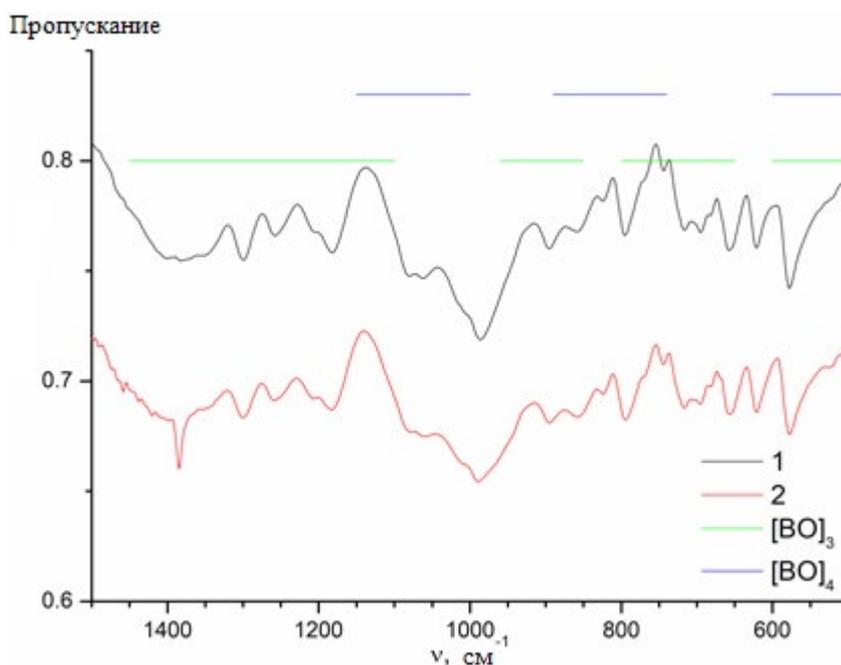

Рис. 3. Кривая нагревания для образца PbCd_{2-x}B₆O₁₂: 0.03Cr³⁺

Таблица 2. Термические характеристики фаз PbCd_{2-x}B₆O₁₂: xCr³⁺ (пр. гр. P2₁/n, Z = 4)

Поликристаллы	T _{пл} , °C	Характер плавления	Ссылка
PbCd ₂ B ₆ O ₁₂	731	инконгруэнтный	[6]
PbCd ₂ B ₆ O ₁₂	734	инконгруэнтный	[7]
Pb _{1-x} Cd ₂ B ₆ O ₁₂ : 0.03Eu ³⁺	732	инконгруэнтный	[8]
PbCd _{2-x} B ₆ O ₁₂ : 0.05Cu ²⁺	728	инконгруэнтный	[9]
PbCd _{2-x} B ₆ O ₁₂ : 0.03Cr ³⁺	729	инконгруэнтный	наст. иссл.


Рис. 4. ИК-спектры образцов PbCd₂B₆O₁₂ (1) и PbCd_{2-x}B₆O₁₂:0.03Cr³⁺ (2)

торых обычно наблюдаются в диапазоне спектра 400–2000 см⁻¹. Спектр (2) включает интенсивные полосы при 1384, 1299, 1183, 989, 795 см⁻¹. Полосы с меньшей интенсивностью наблюдаются при 1260, 1063, 895, 656, 620, 577, 414 см⁻¹. Межатомные расстояния В–О в треугольниках варьируют в пределах 1.334(9)–1.396(9) Å и существенно короче, чем в тетраэдрах (1.430(9)–1.538(8) Å [6]). Следовательно, высокочастотные полосы спектра при 1384 и 1299 см⁻¹ вызваны антисимметричными валентными колебаниями (ν₃) VO₃-групп. Пики в более низкочастотной области (<1200 см⁻¹) связаны с симметричными валентными колебаниями (ν₁) VO₃- и (ν₃) VO₄-групп. Различными деформационными колебаниями (ν₂) и (ν₄) гофрированного слоя [B₆O₁₂]⁶⁻ обусловлены полосы поглощения в области 577–795 см⁻¹. Наблюдаемые пики поглощения при 414 см⁻¹ могут быть отнесены к деформационному (ν₂) колебанию связей в борокислородных тетраэдрах.

4. Выводы

Гетеровалентным замещением ионов кадмия на ионы хрома в двойном борате PbCd₂B₆O₁₂ методом твердофазных реакций получены фазы переменного состава. Твердые растворы замещения системы PbCd_{2-x}B₆O₁₂: xCr³⁺ обнаружены в концентрационном интервале 0 ≤ x ≤ 7.0 мол. %. По результатам РФА параметры и объемы моноклинных ячеек их монотонно уменьшаются с ростом содержания активатора. Изменения параметров ячеек новых фаз согласуются с ионными радиусами активатора и замещаемых ионов матрицы. Температура инконгруэнтного плавления PbCd_{2-x}B₆O₁₂: 0.03Cr³⁺ составляет 729 °C.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у нее нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Трунов В. К., Ефремов В. А., Великодный Ю. А. *Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов*. Л.: Наука; 1986. 173 с.
2. Урусов В. С. Твердые растворы в мире минералов. *Соросовский образовательный журнал*. 1996;11: 54–60. Режим доступа: https://web.archive.org/web/20051028213236/http://journal.issep.rssi.ru/articles/pdf/9611_054.pdf
3. Кожевникова Н. М., Мохосоев М. В. *Тройные молибдаты*. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета; 2000. 298 с.
4. Иванов-Шиц А. К., Мурун И. В. *Ионика твердого тела*: Т. 1. СПб: Изд-во СПбГУ; 2001. 616 с.
5. Петьков В. И. Сложные фосфаты, образованные катионами металлов в степенях окисления I и IV. *Успехи химии*. 2012;81(7): 606–637. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17788409>
6. Hao Y.-C., Xu X., Kong F., Song J.-L., Mao J.-G. PbCd₂B₆O₁₂ and EuZnB₅O₁₀: syntheses, crystal structures and characterizations of two new mixed metal borates. *CrystEngComm*. 2014;16: 7689–7695. <https://doi.org/10.1039/c4ce00777h>
7. Хамаганова Т. Н. Синтез и термолюминесцентные свойства твердых растворов PbCd_{2x}Mn_xB₆O₁₂. *Неорганические материалы*. 2019;55(3): 317–321. <https://doi.org/10.1134/s0002337x19030114>
8. Хамаганова Т. Н., Хумаева Т. Г., Перевалов А. В. Синтез и термолюминесценция боратов Pb_{1-x}Cd_xB₆O₁₂: xEu³⁺. *Журнал прикладной химии*. 2020;93(9): 1340–1344. <https://doi.org/10.31857/S004446182009011X>
9. Хамаганова Т. Н. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства медьсодержащих материалов на основе моноклинного PbCd₂B₆O₁₂. *Неорганические материалы*. 2023;59(4): 394–398. <https://doi.org/10.31857/s0002337x23040036>
10. Shao Q. Y., Ding H., Yao L.ьQ., Xu J. F., Liang C., Jiang J. Q. Photoluminescence properties of a ScBO₃:Cr³⁺ phosphor and its applications for broadband near-infrared LEDs. *RSC Advances*. 2018;8: 12035–12042. <https://doi.org/10.1039/c8ra01084f>
11. Fang M. H., Huang P.-Y., Bao Z., ... Liu R.-S. Penetrating biological tissue using light-emitting diodes with a highly efficient near-infrared ScBO₃:Cr³⁺ phosphor. *Chemistry of Materials*. 2020;32: 2166–2171. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00101>
12. Malysa B., Meijerink A., Jüstel T. Temperature dependent photoluminescence of Cr³⁺ doped Sr₈MgLa(PO₄)₇. *Optical Materials*. 2018;85: 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.001>
13. Du J. R., Poelman D. Identifying near-infrared persistent luminescence in Cr³⁺-doped magnesium gallogermanates featuring afterglow emission at extremely low temperature. *Advanced Optical Materials*. 2020;8: 1901848. <https://doi.org/10.1002/adom.201901848>
14. Jia Z. W., Yuan C. X., Liu Y. F., ... Jiang J. Strategies to approach high performance in Cr³⁺-doped phosphors for high-power NIR-LED light sources. *Light: Science & Applications*. 2020;9(1): 86. <https://doi.org/10.1038/s41377-020-0326-8>
15. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. *User's Manual*. Karlsruhe, Germany: Bruker AXS; 2008. 68 p. Режим доступа: <http://algot.fis.uc.pt/jap/TOPAS%204-2%20Users%20Manual.pdf>
16. Weir C. E., Schroeder R. A. Infrared spectra of the crystalline inorganic borates. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*. 1964;68A (5): 465–487. <https://doi.org/10.6028/jres.068a.045>
17. Егорышева А. В., Бурков В. И., Каргин Ю. Ф., Плотниченко В. Г., Колташев В. В. Колебательные спектры кристаллов боратов висмута. *Кристаллография*. 2005;50(1): 135–144. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9152489>
18. Пир П. В., Шабанов Е. В., Доценко В. П. Синтез и ИК-спектроскопическое изучение боратов стронция. *Вестник Одесского национального университета*. 2005;10(1): 21–27. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=24355545>
19. Добрецова Е. А., Болдырев К. Н., Чернышев В. А., Петров В. П., Мальцев В. В., Леонюк Н. И. ИК-спектроскопия европиевых боратов EuM₃(BO₃)₄, где M = Al, Cr, Fe, Ga, со структурным типом минерала хантита. *Известия РАН. Серия Физическая*. 2017;81(5): 589–593. <https://doi.org/10.7868/S0367676517050118>
20. Шмурак С. З., Кедров В. В., Киселев А. П., Фурсова Т. Н., Зверькова И. И. Спектральные и структурные характеристики ортоборатов La_{0,99-x}Y_xEu_{0,01}BO₃. *Физика твердого тела*. 2022;68(8): 955–966. <https://doi.org/10.21883/ft.2022.08.52690.359>
21. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. 1976;A32: 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>

Информация об авторе

Хамаганова Татьяна Николаевна, к. х. н., доцент, с. н. с. лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8970-1481>
khama@binm.ru

Поступила в редакцию 23.08.2023; одобрена после рецензирования 15.11.2023; принята к публикации 15.12.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.91+544.22:666.327(470.56)

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11944>

Синергизм трансформации изоморфных структур филлосиликатов

А. Г. Четверикова¹✉, В. Н. Макаров¹, О. Н. Каныгина¹, М. М. Серегин², А. А. Юдин¹¹ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет»,
пр. Победы, 13, Оренбург 460018, Российская Федерация²ООО «БО-ЭНЕРГО.АСТС»,
пр. Мира, д. 19, стр. 1, Москва 129090, Российская Федерация

Аннотация

Рассмотрен синергизм структурных трансформаций филлосиликатов при высокотемпературных и микроволновых воздействиях с точки зрения разрушения или образования кристаллических структур. Исследование синергизма перестройки кристаллических структур является необходимым аспектом в разработке новых материалов и технологий, поскольку он позволяет создавать материалы с уникальными свойствами, которые невозможно получить при использовании только одного фактора.

Объект исследования представлял собой полиминеральный комплекс, содержащий (в порядке убывания массовой доли): кварц, монтмориллонит, каолинит, хлорит, парагонит и оксиды железа. Использованы методы, позволяющие оценить структурные трансформации. Рассчитаны усреднённые структурные формулы исследуемых филлосиликатов кислородным методом в сочетании с пересчётом по результатам микронзондового анализа. С помощью дифференциального термического анализа установлен синергизм высокотемпературных и микроволновых полей, проявляющийся в снижении температурного градиента в керамической массе и запуске процесса спекания при меньших температурах и с большей интенсивностью. Для всех обработанных проб наблюдалось содержание аморфной фазы в значительных количествах: от 15 до 25 об. %. Половина трёхслойных филлосиликатов (хлорит и монтмориллонит) разрушились в микроволновом поле. Структуры каолинита и парагонита слабо реагировали на внешние воздействия. Синергизм наиболее явно проявился в структурных трансформациях оксидах кремния и железа.

Впервые экспериментально установлен механизм образования кристаллов магнетита и гематита из рентгеноаморфных железосодержащих плёнок, обволакивающих частицы глинистых минералов. Под действием СВЧ-поля в результате дегидратации образовались зародыши кристаллов оксидов железа. Последующие высокотемпературные процессы активировали увеличение агрегативного железа (магнетита и гематита). Рентгеноструктурным анализом установлено наличие синергетических процессов эволюции структур, «невидимых» методами ИК-спектроскопии. Методом ЭПР зарегистрировано исключительное состояние редких нерегулярных ячеек с примесными парамагнитными атомами. Смещения примесных ионов Fe³⁺ из геометрических центров кристаллических октаэдров в положения минимумов потенциальной энергии вследствие действия эффекта Яна-Теллера понизило потенциальную энергию кристаллической решётки. При этом произошло упрочнение одних химических связей, образующих кристаллическую ячейку, и ослабление других.

Ключевые слова: кристаллическая ячейка, трансформация, монтмориллонит, каолинит, хлорит, парагонит, СВЧ-поле, термообработка

Благодарности: авторы выражают благодарность сотруднику лаборатории Национального исследовательского Томского политехнического университета Сыртанову М. С. за оказание методической помощи.

Для цитирования: Четверикова А. Г., Макаров В. Н., Каныгина О. Н., Серегин М. М., Юдин А. А. Синергизм трансформации изоморфных структур филлосиликатов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 327–338. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11944>

✉ Четверикова Анна Геннадьевна, e-mail: kr-727@mail.ru

© Четверикова А. Г., Макаров В. Н., Каныгина О. Н., Серегин М. М., Юдин А. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Chetverikova A. G., Makarov V. N., Kanygina O. N., Seregin M. M., Yudin A. A. The synergy of transformation of isomorphous phyllosilicate structures. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 327–338. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11944>

1. Введение

Современная трактовка понятия «структура» включает следующие признаки: морфометрические (размер, форма, поверхность структурных элементов и их количественное описание), геометрические (пространственная композиция структурных элементов) и энергетические (тип структурных связей и общая энергия структуры). Однако это определение неполно отражает динамику развития структуры, имеющей пространственно-временной характер [1].

Синергизм трансформации кристаллической структуры – это сочетание процессов, обеспечивающих её эволюцию на разных иерархических уровнях. При этом реализация взаимодействий может проследиваться между различными физическими параметрами, такими как, например, температурное и электромагнитное поля, и между различными химическими факторами, такими как концентрация примесных ионов или фаз и активаторов процесса синтеза [2, 3].

Исследование синергизма перестройки кристаллических структур является необходимым аспектом в разработке новых материалов и технологий, поскольку он позволяет создавать материалы с уникальными свойствами, которые невозможно получить при раздельном использовании этих же факторов. В результате синергетических процессов образуются новые кристаллические фазы, которые обладают более высокой теплопроводностью и прочностью [4] или огнестойкостью [5]. Число исследований по совместному воздействию температурного, микроволнового полей и примесных ионов на конденсированные среды весьма ограничено [6]. Но, по видимому, нет публикаций, посвящённых исследованию синергетических эффектов подобных факторов в трансформациях кристаллических ячеек филлосиликатов.

Ранее сообщалось о том, что воздействие СВЧ-полей на монтмориллонит способно приводить к структурным превращениям (перестройке кристаллической структуры и аморфизации), вызванными нагревом образца [7]. Широко известно [8, 9], что воздействие высоких температур на филлосиликаты приводит к деградации структуры глинистых минералов.

Воздействие различных полей на филлосиликаты с целью создание функциональных ма-

териалов с высокими сорбционными свойствами, является одним из актуальных направлений исследования. В работе [10] рассмотрено воздействие микроволнового поля в течение 10 минут на морфологию, фазовый состав и сорбционную способность монтмориллонитовой глины. Отмечена принципиальная возможность модификации филлосиликатов, но без объяснения трансформаций на микро- и мезоуровне. Авторами рукописи [11] установлено положительное влияние как резистивного, так и СВЧ-нагрева на сорбционную ёмкость монтмориллонита. Там же выдвинута гипотеза, что изменение сорбционных свойств материалов, содержащих филлосиликаты, под воздействием СВЧ-поля и температур вызвано трансформацией изоморфных структур.

В связи с этим представляет интерес рассмотрение синергизма высокотемпературного и микроволнового воздействий на структурные трансформации частиц монтмориллонитового полиминерального комплекса (М-ПМК).

Целью настоящей статьи является анализ признаков синергизма структурных трансформаций филлосиликатов при высокотемпературных и микроволновых воздействиях с точки зрения разрушения или образования кристаллических структур.

2. Экспериментальная часть

2.1. Объект исследования

Объектом исследования выбрана монтмориллонит содержащая глина (М-ПМК) месторождения Оренбургской области. После измельчения в лабораторной шаровой мельнице iMold и рассева на сите с ячейкой 26 мкм выход монтмориллонита в полиминеральном комплексе превысил 30 %, суммарное количество глинистых минералов – 50 %. Значительное количество органических соединений, установленное методом рамановской спектроскопии, убрали обработкой 30 %-ным раствором H_2O_2 .

Элементный состав полученной А-пробы, пересчитанный на оксиды, установили с помощью химического анализа [12]. Согласно результатам рентгенофазового анализа [13] глина представляла собой полиминеральный комплекс, содержащий (в порядке убывания массовой доли): кварц, монтмориллонит, каолинит, хлорит, па-

рагонит и оксиды железа. В табл. 1 приведены структурные формулы и объёмные доли кристаллических фаз в А-пробе.

Порошковые пробы (А) подвергали микроволновому облучению в течение 10 мин. Источником СВЧ-поля являлся магнетрон с частотой излучения 2.45 ГГц, мощностью 750 Вт [14]. Дисперсные объекты размещали в кювете слоем толщиной 10 мм на вращающейся пластинке для усреднения условий нагрева в среде влажностью 70±5 % (проба В). Температура образцов в СВЧ-поле достигла 220–250 °С. Третья проба С была нагрета до 900 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Четвертая проба ВС получена последовательной СВЧ-обработкой и нагревом до 900 °С.

Понимание и моделирование синергичных структурных превращений, происходящих под воздействием СВЧ-поля и повышенной температуры, требует комплексных экспериментальных исследований на трех иерархических уровнях: миллиметровом, микро- и наноразмерном. Достоверная информация может быть получена только при контроле воспроизводимости результатов измерений. В данной работе использованы методы, позволяющие оценить развитие структурных трансформации под действием СВЧ-поля и температуры в присутствии примесных элементов: кристаллохимические (2.1) и физико-химические (2.2-2.5) характеристики и строение тонкой структуры (метод 2.6).

2.2. Кристаллохимический анализ

Структурные формулы, приведённые в табл. 1, не отражают распределения примесных элементов по тетраэдрическим, октаэдрическим

и межслоевым положениям в кристаллической решетке. Согласно [15], в химической структуре слоистых силикатов такие положения должны учитываться. Для расчёта кристаллохимических формул исследуемых филлосиликатов были применены обычный кислородный метод в сочетании с методом пересчёта по результатам микронзондового анализа [16].

2.3. Дифференциально-термический анализ

Процессы структурных превращений в пробе отслеживали с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА). Термограммы для ДТА-анализа получали на аппарате Термоскан-2 (ООО «Аналитприбор», Россия) со скоростью нагрева 5 °С/мин от 25 до 1000 °С, погрешность определения температуры составила ± 1 °С. В качестве эталона использован запаянный в кварцевом сосуде порошок оксида алюминия (Al₂O₃) массой 0.5 г. Масса исследуемой пробы, помещённой в кварцевый тигель, составляла 0.50 ± 0.01 г.

2.4. Инфракрасная спектроскопия

Спектры исследуемых образцов получали с помощью Фурье-ИК спектрометра ИнфРАЛЮМ ФТ-08 (ООО «Люмэкс», Россия). В качестве кристалла для приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) служил селенид цинка (ZnSe) с одним отражением. Измерения проводились в диапазоне 550÷4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹, для Фурье-преобразования использовалась аподизация Бесселя. Спектры записаны в режиме накопления 60 сканирований с коррекцией базовой линии.

Таблица 1. Фазовый состав пробы

Минерал / простр. группа [12]	Структурная формула / описание минерала [13]	Доля, об. %
β-Кварц P6 ₂ 22	SiO ₂ Простой оксид	>40
Монтмориллонит B2/m	(Na,Ca) _{0.33} (Al _{1.67} Mg _{0.33})(Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ ·nH ₂ O трёхслойный филлосиликат (Т-О-Т): два тетраэдрических кремнекислородных (Т) и один октаэдрический (О) алюмокислородный листы	30
Каолинит P1	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄ двухслойный филлосиликат: Т-О структура	10
Хлорит C2/m	(Mg,Fe) _{6-x} (Al,Fe) _{2x} Si _{4-x} O ₁₀ (OH) ₈ трёхслойный филлосиликат: Т-О-Т структура	10
Парагонит B2/b	NaAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ двухслойный филлосиликат: Т-О структура	5
Магнетит, гематит Fd3m, R3	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃ Простой оксид	<5

2.5. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ порошковых проб проводили, используя дифрактометр Shimadzu XRD 7000S (Shimadzu Corporation, Япония), оснащённый матричным детектором OneSight. Съёмку дифрактограмм проводили при следующих параметрах: анод рентгеновской трубки – Cu (медь), вращение образца, углы 2θ: от 5 до 140°, скорость съёмки 1 °/мин, шаг 0.2°.

2.6 ЭПР-спектроскопия

Спектры электронного парамагнитного резонанса проб в исходном состоянии и после обработки регистрировали на малогабаритном автоматизированном ЭПР-спектрометре CMS8400 (Adani, Белоруссия) при комнатной температуре. Условия регистрации спектров: частота 9.86 ГГц, магнитное поле 1–7 Т, модуляция магнитного поля частотой 200 кГц.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные формулы филлосиликатов с изоморфными ионами

Морфометрический и микроэлементный анализ проб М-ПМК выполнен с помощью настольного электронного растрового микроскопа JSM-6000 (JEOL, Япония). На рис. 1а приведено изображение матричной структуры дисперсной системы: микроструктура сложена из твёрдых структурных элементов (рис. 1б), под которыми понимают отдельные частицы минералов, зерна оксидов и их ассоциации, определяющие природную дисперсность системы. Очевидно, что структура представлена пылеватыми кварцевыми зёрнами (1), микроагрегатами глинистых (2), а также глинисто-пылеватыми частицами (3). Пылеватые зерна имели округлые формы, эле-

ментный состав Si, O; размер их изменялся от 1 до 5 мкм. Часть кварцевых зёрен, традиционно [17], покрыта тонкой плёнкой оксидов железа, а часть – глинистыми «рубашками». Микроагрегаты (2) сложены глинистыми частицами каолинита (O, Si, Al, Fe, Ti) преимущественно изометричной или слабо вытянутой формы размерами от долей до нескольких микрон.

Микроагрегаты изометричной формы (3) имели более рыхлое строение и состояли из мелких тонких частиц, соединённых друг с другом через глинистые мостики. Размеры их составляли 10–20 мкм. Для микроагрегатов монтмориллонита и хлорита с близкими кристаллическими структурами и микроэлементным составом (O, Si, Al, Fe, Na, Mg, Ca) характерна тонкая листообразная форма [18]. Границы между первичными частицами прослеживались плохо, поскольку один микроагрегат постепенно переходил в другой.

Общая кристаллохимическая формула монтмориллонита с учётом изоморфных ионов выглядит следующим образом [19]:



Параметр x изменяется в достаточно широких пределах (от 0.1 до 0.6), зачастую, из-за невозможности получить для химического анализа мономинеральную фракцию глинистого минерала. В качестве катионов металлов (M) входят ионы щелочных и щелочноземельных элементов (Na, Ca, Mg и т. д.), которые располагаются в межслоевых промежутках структуры и компенсируют отрицательный заряд октаэдрических слоев. Рассчитанная формула исследуемого монтмориллонита имеет следующий вид (2):

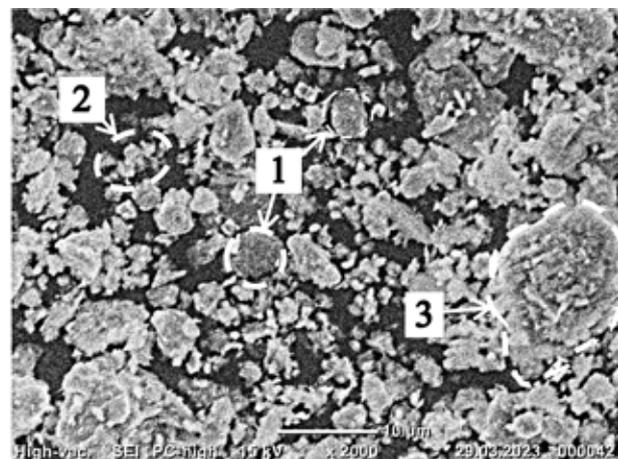
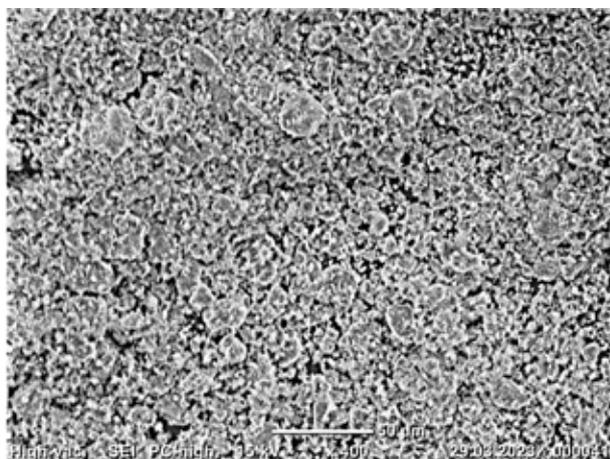
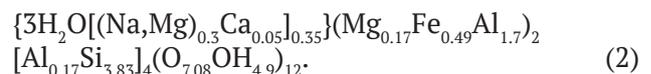
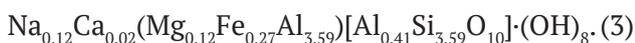
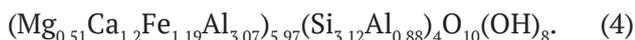


Рис. 1. Матричная микроструктура: общий вид (а) и твердые структурные элементы (б)

Усреднённая рассчитанная структурная формула каолинита также отражает высокий изоморфизм:



Структура хлорита должна быть строго определённой, отклонения в отношениях групповых коэффициентов должны отсутствовать. Поэтому полученная пересчётная структурная формула (4) близка к типичной для хлоритов:



Уточнение структурной формулы парагонита невозможно из-за малого содержания (сложности выделения мономинеральной фракции).

3.2. Интерпретация дифференциально-термического анализа (ДТА)

Термограммы образцов **A** и **B** приведены на рис. 2. При анализе эмпирических зависимостей выделено 5 основных стадий структурных трансформаций **A**- и **B**-образцов. Вид термограмм **A** и **B** хорошо согласуется с результатами работы [20].

На первом этапе нагрева (от 25 до 310 °C) **A**-пробы наблюдался интенсивный эндотермический эффект, что достаточно традиционно для комплексов, в состав которых входят глинистые минералы. На этой стадии происходит удаление основной части воды, удерживаемой в межчастичных капиллярах и диффузной части двойного электрического слоя [21]. На дериватограмме **B**-образца на этой стадии нет явных эндотермических эффектов, большая часть физически связанной воды из массы вышла в результате воздействия СВЧ-поля.

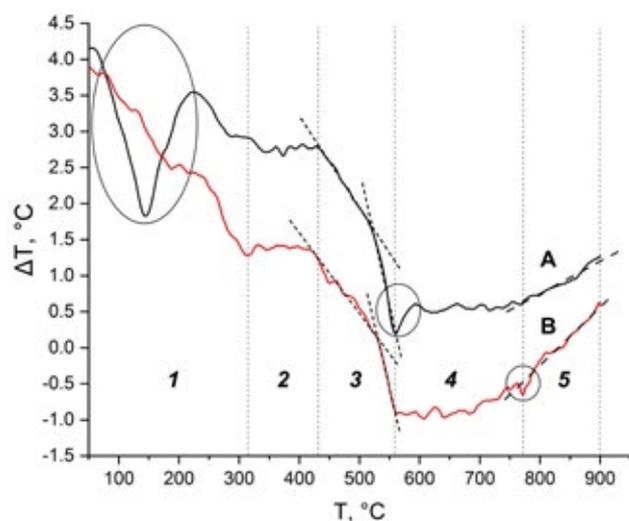


Рис. 2. Термограммы **A**- и **B**-проб

На втором этапе состояние **A**- и **B**-проб стабилизировалось, и вся подводимая энергия пошла на нагревание.

На третьей стадии в диапазоне температур от 430 до 540 °C в пробах **A** и **B** шли синхронные процессы разложения, вероятно, связанные с удалением химически связанной воды из структуры филлосиликатов [22, 23]. В конце третьего этапа в **A**-пробе наблюдался второй, менее интенсивный эндотермический эффект, который перевел дисперсную систему в более равновесное состояние на четвертой стадии. Он характерен как для т. н. «метакаолинизации» глинистых минералов в данном диапазоне температур, так и для превращения β→α-кварц. Подобного эндотермического эффекта в образце **B** не заметно.

На четвертой стадии при температуре около 700 °C в **B**-пробе началось спекание (агломерация) на 70 °C раньше и более интенсивно, чем в **A**-пробе. Спекание развивалось на пятой стадии. Тем самым проявился синергизм действия высокотемпературного и микроволнового полей: их совместное влияние привело к снижению температурного градиента в массе **B**-пробы и запуску процесса спекания при меньших температурах и с большей интенсивностью.

3.3. Интерпретация ИК-спектров (трансформация химических связей)

Основной задачей ИК-спектроскопии стало уточнение характера химических связей в пробе **A** и их изменения в пробах **B**, **C**, **BC**. Для решения этой задачи получены ИК-спектры, представленные на рис. 3. Результаты анализа спектров приведены в табл. 2. Для спектров была проведена коррекция базовых линий и нормирована

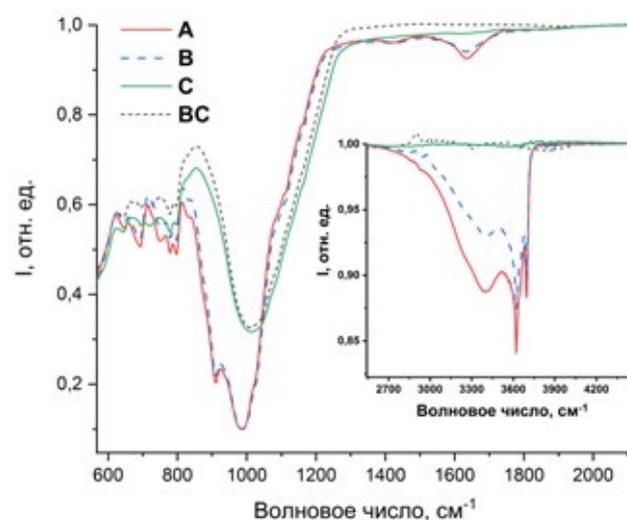


Рис. 3. ИК-спектры партий образцов: **A**, **B**, **C**, **BC**

Таблица 2. Характерные моды межатомных связей в образцах М-ПМК по результатам ИК спектроскопии

Волновое число, см ⁻¹				Химическая связь	Минерал
А	В	С	ВС		
645	645	645	645	O-Si(Al)-O [24–26]	Монтмориллонит/ Хлорит, Каолинит
693	693	694	694	Si-O [27]	Кварц
750	750	750	750	Si-O-Al [25, 26]	Каолинит
778	778	778	778	Si-O [27]	Кварц
797	797	796	796		
833	833	831	831	Al(Mg)-OH [24–26, 28]	Монтмориллонит, Каолинит
878	878	–	–	Al(Fe)-OH [28]	Монтмориллонит
911	910	–	–	Al(Al)-OH [25, 26, 28]	Каолинит, Монтмориллонит
935	935	–	–		
985	988	1010	1010	O-Si-O [24–26, 28]	Каолинит, Монтморил- лонит/ Хлорит
1025, 1113, 1164	1025, 1113, 1164	1088, 1164	1088, 1164		
1636	1636	–	–	Конституционная вода (ОН-группа) [24, 28]	Монтмориллонит/ Хлорит
3397	3397	–	–		
3620	–	–	–	Конституционная вода (ОН-группа) [25–27]	Каолинит
3649, 3670, 3696	3620, 3649, 3670, 3696	–	–	Конституционная вода (ОН-группа) [24–26, 28]	Каолинит, Монтмориллонит

ны максимумы поглощения так, чтобы образцы с близкой структурой полос поглощения были максимально схожи.

При сопоставлении полос поглощения полученных спектров с литературными данными невозможно надёжно различить монтмориллонит и хлорит при их совместном присутствии в глине ввиду схожести спектров [24].

Широкая полоса поглощения на 990–1000 см⁻¹ появляется при возбуждении колебаний Si-O-Si в тетраэдрических листах кристаллов монтмориллонита либо хлорита [24, 28]. Факт присутствия этих минералов подтверждается профилем в районе 3000–3700 см⁻¹, где на А-спектре видна слабая полоса поглощения с минимумом в 3620 см⁻¹, возникшая от колебаний О-Н группы в трёхслойной структуре минерала. Монтмориллонит и хлорит имеют межслоевые молекулы воды, что проявилось на спектре

дополнительной широкой полосой поглощения О-Н колебания адсорбированной воды с минимумом пропускания на 3400 и 1636 см⁻¹ [24, 28]. Два чётких интенсивных пика колебаний О-Н на 3620 и 3696 см⁻¹ в спектре образца указывали на присутствие каолинита [25, 26]. Три полосы поглощения – 1025, 1113, и 1164 см⁻¹ отражали связи O-Si-O в структуре каолинита, также как и линии на 935 и 909 см⁻¹, которые появились в результате возбуждения колебаний Al(Al)-OH.

Пик на 645 см⁻¹, обусловленный деформационными колебаниями O-Si(Al)-O в хлорите, имел интенсивность, близкую к полосам каолинита [24].

Для основного пика колебания O-Si-O в решётке монтмориллонита наблюдались соседние линии, соответствующие деформационным колебаниям О-Н групп, координированных с Al(Al), Al(Mg), Al(Fe). Наличие полос поглоще-

ния, связанных с последними двумя замещениями, позволило судить о значительном изоморфизме структур [24]. Исследуемый М-ПМК имел интенсивные полосы поглощения Al(Mg)-ОН на частоте 830 см^{-1} и Al-(Fe)-ОН - на 878 см^{-1} соответственно. Следовательно, А-проба содержала значительное количество магния и железа, которые заместили алюминий в кристаллах филлосиликатов с Т-О-Т структурой.

Слабая полоса на 694 см^{-1} и ещё более слабые полосы на 777 и 796 см^{-1} в спектрах обозначили присутствие кварца [27].

В спектрах В-проб произошло уменьшение интенсивностей полос поглощения на 3386 и 1636 см^{-1} , связанное с выходом молекул воды из межслоевого пространства монтмориллонита и хлорита.

Для С-пробы характерна потеря всех полос поглощения, связанных с колебаниями ОН-групп. Помимо этого, полностью исчезли широкие полосы поглощения на 3380 и 1636 см^{-1} , что означало выход конституционной воды из структуры. Распознавание полученных спектров структур затруднены из-за возможного образования аморфного оксида кремния, полосы поглощения которого сливаются с полосами поглощения безводных алюмосиликатов.

Спектр ВС-образца имел тот же профиль поглощения, что и спектр С-образца. Однако видно различие относительных интенсивностей как основной полосы поглощения О-Si-O связи, так и полос поглощения на других волновых числах. Это, предположительно, вызвано образованием различных фаз ИК-аморфного кварца и искажённых структур глинистых минералов.

Проследить поведение парагонита при различных воздействиях с помощью ИК-спектроскопии не удалось, так как основные полосы поглощения данного минерала перекрывались полосами поглощения основных фаз, составляющих М-ПМК [29].

3.4. Эволюции фазовых составов

На рис. 4 снизу вверх приведены дифрактограммы проб А, В, С и ВС. Наибольший наблюдаемый эффект для всех обработанных проб (В, С, ВС) – появление аморфной фазы в значительном количестве. Наиболее интенсивная аморфизация отмечена в В- (22 об. %) и ВС-пробах (25 об. %). Резистивный нагрев до 900 °C перевел в аморфную фазу 15 % кристаллических модификаций.

Вторым по значимости эффектом стало разложение 23 % монтмориллонита. Главной причи-

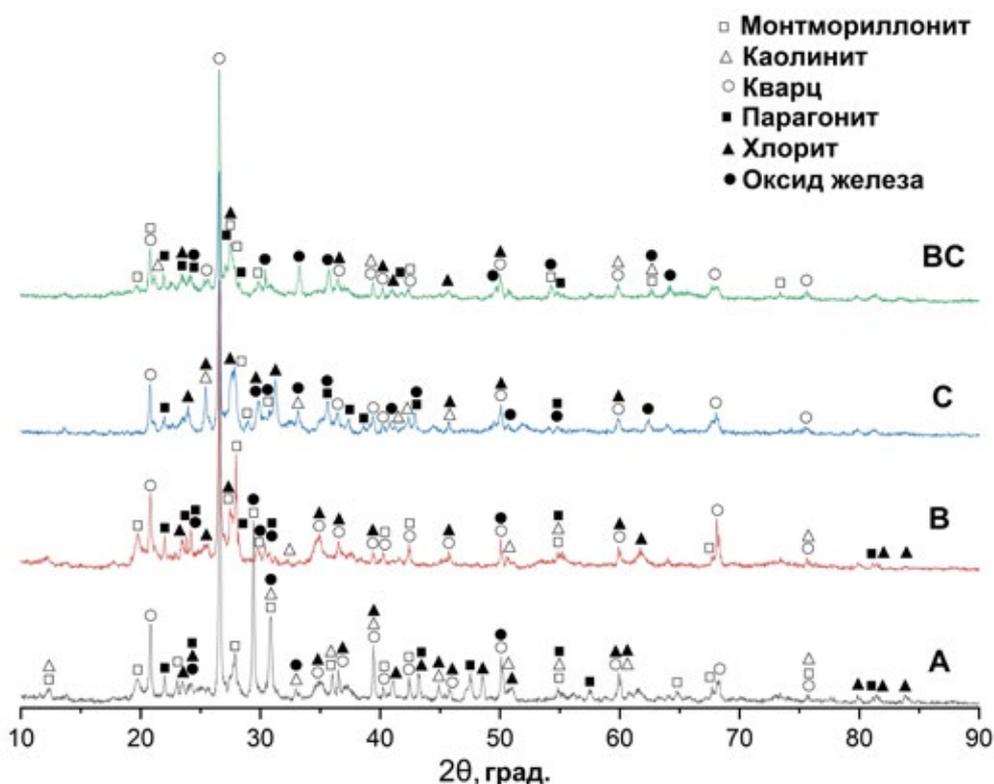


Рис. 4. Дифрактограммы образцов: А, В, С, ВС (снизу-вверх)

ной этого процесса стал высокотемпературный нагрев (В-, ВС-пробы). В СВЧ-поле разрушилась половина кристаллических решеток монтмориллонита (15 %). Ранее было установлено [30], что степень аморфизации монтмориллонита зависит от режима СВЧ-обработки и может достигать 50–70 %.

Следующим филлосиликатом, кристаллическая решетка которого разрушилась под действием СВЧ-поля, стал термостабильный трехслойный хлорит. Его объемная доля полностью сохранилась при нагревании (С-проба), но снизилась в 2 раза в пробах В и ВС.

Каолинит и парагонит слабо «реагируют» на применение внешних воздействий: искаженные ячейки каолинита исчезают, парагонит кристаллизуется [31].

Синергизм наиболее явно проявился в структурных трансформациях оксидов кремния и железа. В оксидах кремния наблюдалось понижение симметрии вновь образующихся фаз, росла их удельная поверхность и неоднородность распределения по размерам [32]. Если в пробах В и С доля кварца снизилась на 5–7 %, то в ВС-пробе – на 10–12 %. Впервые экспериментально установлен механизм образования кристаллов магнетита и гематита из рентгеноаморфных (табл. 1) железосодержащих пленок, обволакивающих частицы глинистых минералов (рис. 16). Под

действием СВЧ-поля в результате дегидратации образовались зародыши кристаллических оксидов железа (В-проба). При высоких температурах процессы образования кристаллов агрегативного железа (магнетита и гематита) активировались, достигнув максимума (11 %) в ВС-пробе.

Рентгеноструктурный анализ позволил установить наличие синергетических процессов эволюции структур, «невидимых» методами ИК-спектроскопии.

3.5. Парамагнитные центры в структуре

Электронный парамагнитный резонанс значительно расширил возможности идентификации структурных трансформаций благодаря наличию парамагнитных примесей в минералах. ЭПР-спектроскопия в последнее время стала важным инструментом в исследовании глин, большое число публикаций посвящено парамагнитным центрам или радикалам, связанным с глинами. Интерпретировать экспериментальные данные, полученные с помощью ЭПР-спектроскопии, возможно только опираясь на классические надёжные методы идентификации (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопию).

Ионы Fe^{2+} ($3d^6$) не являются Крамерсовскими и, обычно, невидимы для ЭПР-спектроскопии [33], в то время как наблюдаемый ион Fe^{3+} ($3d^5$) широко представлен в минералах. На рис. 5

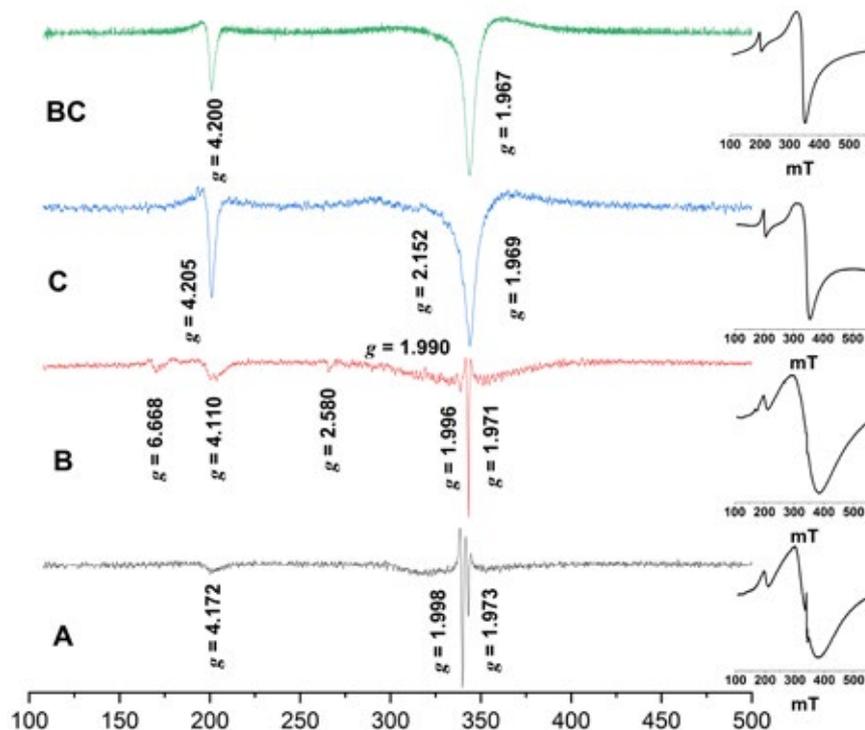


Рис. 5. ЭПР-спектры образцов: А, В, С, ВС (снизу-вверх)

приведены вторые производные ЭПР-спектров четырёх проб, позволяющие хорошо различать сигналы. С правой стороны в кадрах вынесены общие виды спектров (т. н. первая производная).

ЭПР-спектр исходного образца (А) состоял из 4 пиков. Один из них, узкий ($\Delta B \approx 16.2$ мТ), расположенный в слабом магнитном поле с $g = 4.172$, является общим для филлосиликатов и относится к иону Fe^{3+} ($J = 5/2$), замещающему Al^{3+} в октаэдрических позициях с ромбическим искажением [34]. Широкая ($\Delta B \approx 40$ мТ) линия с $g = 2.111$ возникла из-за присутствия тонких плёнок-покрытий оксидов железа на глинистых частицах. Кроме того, в поле около 340 мТ (338.3 и 342.5) наблюдался асимметричный дублет из узких ($\Delta B \approx 3$ мТ) линий с $g = 1.998$ и $g = 1.973$ соответственно. Замещение «родного» катиона кристаллической решётки одним из катионов с более высоким зарядом (или анионом с более низким) стабилизировало в структуре парамагнитный электронный центр, который, как правило [33], имел g -фактор менее двух. Такие парамагнитные центры возникали, например, при гетеровалентном изоморфизме. Форма кислорода O^- , которая широко встречается в минералах, традиционно проявлялась в ЭПР-спектрах [35].

После воздействия СВЧ-поля (В-проба) в спектре появились 2 дополнительных сигнала. Линия с $g = 4.110$, отвечающая за изолированные ионы Fe^{3+} с нарушенным октаэдрическим и тетраэдрическим окружением, стала осложнена со стороны слабого поля пиком с $g = 6.668$. Этот аспект отразил повышение кристаллическости филлосиликатов. Появился сигнал с $g = 2.580$, и усилилась по интенсивности линия с $g = 1.990$. Их приписывают [36] как образованию метастабильного железо-пероксидного комплекса, так и формированию кластеров ионов Fe^{3+} в составе железосодержащих филлосиликатов. Интенсивности сигналов от дефектов, симбатно их концентрации, уменьшились в 5–6 раз. Линия с $g \approx 2$ стала в два раза шире за счёт увеличения доли агрегативных оксидов железа. Подобные линии обычно наблюдаются в тех филлосиликатах, где ион железа Fe^{3+} замещает структурный ион Mg^{2+} (например, в хлорите).

После резистивного нагрева (С-образец) в 3–4 раза увеличилась амплитуда и уменьшилась (на $\Delta B \approx 5$ мТ) ширина низкополевой линии, т. к. позиции изоморфных ионов железа в решётке стали эквивалентными. Исчезли сигналы от дефектов, а доля агрегативного железа в парамагнитном ($g = 1.969$) и ферромагнитном

($g = 2.152$) состояниях выросла. Обе линии ионов Fe^{3+} в ЭПР-спектре ВС-образца самые узкие и симметричные в сравнении с предыдущими случаями. В отличие от рентгеноструктурных методов, изучающих весь объём образцов, метод ЭПР позволил зарегистрировать исключительно состояние редких нерегулярных ячеек с примесными парамагнитными атомами. Смещения ионов примесных ионов Fe^{3+} из геометрического центра октаэдрических кристаллических ячеек в положения минимумов потенциальной энергии вследствие действия эффекта Яна-Теллера понизило потенциальную энергию кристаллической решётки [37, 38]. При этом произошло упрочнение одних химических связей, образующих кристаллическую ячейку, и ослабление других.

4. Выводы

Совместное воздействие высокотемпературного и СВЧ-полей приводит к эволюции структуры: разрушению микроагрегатов филлосиликатов и обволакивающих их железосодержащих оболочек, а также кристаллических ячеек трёхслойных глинистых минералов. Происходит искажение октаэдрических слоёв частиц с выходом из них примесных ионов Fe^{3+} , участвующих затем в кристаллизации магнетита и гематита. Наиболее заметные структурные изменения – образования кристаллических фаз оксидов железа, обеспечиваемые синергизмом внешних воздействий.

Заявленный вклад авторов

Четверикова А. Г. – концепция исследования, анализ результатов, ЭПР-спектроскопия, 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, дифрактометрия, написание и редактирование текста. Серегин М. М. – анализ результатов ИК-спектроскопии. Юдин А. А. – химический анализ.

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. Коломенский Е. Н., Королёв В. А. Об информационно-энтропийном анализе структурообра-

- зования глинистых грунтов. *Инженерная геология*. 1982;(5): 34–45.
2. Belachew N., Bekele G. Synergy of magnetite intercalated bentonite for enhanced adsorption of congo red dye. *Silicon*. 2020;12(3): 603–612. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00152-2>
3. Здоренко Н. М., Алябьева Т. М., Кормош Т. М. Об эффекте синергизма комплексной добавки в каолиновых и глинистых суспензиях. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2012;(4–5): 64–66. Режим доступа: <https://elibrary.ru/pbcinp>
4. Tsotetsi T. A., Mochane M. J., Motaung T. E., ... Liganiso Z. L. Synergistic effect of EG and cloisite 15A on the thermomechanical properties and thermal conductivity of EVA/PCL blend. *Materials Research*. 2017;20(1): 109–118. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0277>
5. Isitman N. A., Gunduz H. O., Kaynak C. Nanoclay synergy in flame retarded/glass fibre reinforced polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*. 2009;94(12): 2241–2250. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.08.010>
6. Ayres C., Lawler D. F., Kirisits M. J., Saleh N. B. Synergy between microwave radiation and silver ions or nanoparticles for inactivating *Legionella pneumophila*. *Environmental Science and Technology Letters*. 2021;8(7): 581–588. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00371>
7. Chetverikova A. G., Filyak M. M., Kanygina O. N. Influence of high-frequency microwave radiation on montmorillonite structure parameters. *Ceramica*. 2019;65(376): 635–640. <https://doi.org/10.1590/0366-69132019653762767>
8. Yang J. N., Li Z. Y., Xu Y. X., Nie S. B., Liu Y. Effect of nickel phyllosilicate on the morphological structure, thermal properties and wear resistance of epoxy nanocomposites. *Journal of Polymer Research*. 2020;27(9): 274. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02250-x>
9. Barry K., Lecomte-Nana G. L., Seynou M., ... Peyratout C. Comparative properties of porous phyllosilicate-based ceramics shaped by freeze-tape casting. *Ceramics*. 2022;5(1): 75–96. <https://doi.org/10.3390/ceramics5010007>
10. Прохина А. В., Шаповалов Н. А., Латыпова М. М. Модификация поверхности глинистых минералов с высоким содержанием монтмориллонита в электромагнитном поле высокой частоты. *Современные наукоемкие технологии*. 2011;(1): 135–136. Режим доступа: <https://elibrary.ru/nbfqnl>
11. Ходосова Н. А., Бельчинская Л. И., Новикова Л. А. Влияние различных механизмов нагрева слоистого алюмосиликата на сорбционные процессы. Сообщение 1. Сорбция воды при тепловом и электромагнитном (СВЧ) нагреве монтмориллонита. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017;17(5): 781–791. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/439>
12. Анисина И. Н., Четверикова А. Г., Каныгина О. Н. Влияние состава шихты на кинетику спекания монтмориллонитосодержащей глины. *Материаловедение*. 2012;(12): 48–52. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=19096983>
13. Анисина И. Н., Четверикова А. Г., Каныгина О. Н. Аспекты активирования синтеза кремнеземистой керамики из монтмориллонит содержащей глины. *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2012;4(140): 170–174. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17921809>
14. Каныгина О. Н., Филяк М. М., Четверикова А. Г. Фазовые превращения в природной глине, обусловленные воздействием микроволнового излучения в воздушной и влажной средах. *Неорганические материалы*. 2018;54(9): 955–960. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1809004X>
15. Борнеман-Старынкевич И. Д. *Руководство по расчету формул минералов*. М.: Наука; 1964. 218 с.
16. Булах А. Г., Золотарев А. А., Кривовичев В. Г. *Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов*. Санкт-Петербург: Издательство Санкт-Петербургского государственного университета; 2014. 132 с.
17. Соколов В. Н., Чернов М. С., Шлыков В. Г., ... Крупская В. В. Минеральные наночастицы в дисперсных грунтах. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2008;(9): 88–92. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11155131>
18. Beaufort D., Rigault C., Billon S., ... Patrier P. Chlorite and chloritization processes through mixed-layer mineral series in low-temperature geological systems – a review. *Clay Minerals*. 2015;50(4): 497–523. <https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.4.06>
19. Дриц В. А., Коссовская А. Г. *Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования*. М.: Наука; 1990. 214 с.
20. Макаров В. Н. *Описание структурных превращений в оксидах железа и алюмосиликатах, составляющих природные глинистые минералы, на основе энергетического подхода*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук: 1.3.8. Тверь: 2022. Режим доступа: <https://www.disscat.com/content/opisanie-strukturnykh-prevrashchenii-v-oksidakh-zheleza-i-alyumosilikatakh-sostavlyayushchik>
21. Ванецев А. С. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов. *Успехи химии*. 2007;76(5): 435–453. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9463024>

22. 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): 012028. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/31/1/012017>
23. Makarov V. N., Kanygina O. N. Model of destruction of montmorillonite crystal structure in a microwave field. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020;11(2): 153–160. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-2-153-160>
24. 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 tecto-silicate minerals. A review. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2016;35(2): 125–155. <https://doi.org/10.20450/mjce.2016.1047>
25. 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>
26. Khang V. C., Korovkin M. V., Ananyeva L. G. Identification of clay minerals in reservoir rocks by FTIR spectroscopy. *OP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2016;43(1): 012004. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/43/1/012004>
27. 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*. 2002;1(1): 401–436. <https://doi.org/10.1002/3527600418.am0sio2fst2015>
28. Tyagi B., Chudasama C. D., Jasra R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2006;64(2): 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.07.018>
29. Klopogge J. T., Frost R. L. Infrared emission spectroscopic study of some natural and synthetic paragonites. *Applied Spectroscopy*. 1999;53(9): 1071–1077. <https://doi.org/10.1366/0003702991948071>
30. Четверикова А. Г., Каныгина О. Н., Филяк М. М., Огерчук С. А. Структурно-морфологические особенности монтмориллонита, обработанного высокочастотным микроволновым полем. *Физика и химия обработки материалов*. 2019;(3): 5–12. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2019-3-5-12>
31. Comodi P., Zanazzi P. F. Structural thermal behavior of paragonite and its dehydroxylate: a high-temperature single-crystal study. *Physics and Chemistry of Minerals*. 2000;27: 377–385. <https://doi.org/10.1007/s002690000085>
32. Каныгина О. Н., Филяк М. М., Четверикова А. Г. Структурные трансформации в оксидах алюминия и кремния в микроволновых полях. *Материаловедение*. 2020;(5): 37–42. <https://doi.org/10.31044/1684-579X-2020-0-5-37-42>
33. 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>
34. Sorieul S., Allard T., Morin G., ... Calas G. Native and artificial radiation-induced defects in montmorillonite. An EPR study. *Physics and Chemistry of Minerals*. 2005;32: 1–7. <https://doi.org/10.1007/s00269-004-0427-6>
35. Гилянская Л. Г., Григорьева Т. Н., Разворотнева Л. И., Трофимова Л. Б. Состав и физико-химические свойства природных голубых глин. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2008;16(2): 147–157. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11532517>
36. Бадмаева С. В. Синтез Al-, Al/Fe-интеркалированных монтмориллонитов и исследование их физико-химических свойств. Диссертация кандидата химических наук: 02.00.04. Иркутск: 2005. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/sintez-al-feal-interkalirovannykh-montmorillonitov-i-issledovanie-ikh-fiziko-khimicheskikh-s>
37. Worasith N., Goodman B. A., Neampan J., ... Ferrage E. 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>
38. Кузаков А. С. Электронный парамагнитный резонанс орбитально вырожденных состояний в трикоординатных комплексах Ni(I). Диссертация кандидата физ.-мат. наук: 01.04.07. Иркутск: 2012. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/elektronnyi-paramagnitnyi-rezonans-orbitalno-vyrozhdennykh-sostoyanii-v-trikoordinatsionnykh>

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., доцент 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 «БО-ЭНЕРГО.АСТС», (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2263-9679>
Sereginmm@lumex.ru

Юдин Александр Андреевич, преподаватель кафедры химии, Оренбургский государственный университет (Оренбург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2424-0781>
yudin-s97@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.08.2023; одобрена после рецензирования 08.10.2023; принята к публикации 15.11.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.31/.32; 548.73; 548.736.442.6

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11945>**Структура и электротранспортные свойства катиондефицитных производных слоистого феррокупрокобальтита неодима–бария****Е. А. Чижова, М. В. Морозов, С. В. Шевченко, А. И. Клындюк[✉],
Я. Ю. Журавлева, В. М. Кононович***Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13^А, Минск 220006, Республика Беларусь***Аннотация**

Перспективными катодными материалами для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов на основе протон- или кислородионпроводящих твердых электролитов являются слоистые двойные перовскиты (СДП) на основе редкоземельных элементов, бария и 3d-металлов, обладающие высокой электропроводностью и электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода. Для улучшения функциональных характеристик СДП используют различные стратегии: а) создание композитов на основе СДП, б) частичное замещение катионов и в) создание дефицита катионов в различных позициях структуры СДП. Достоинством последней стратегии является то, что она не требует усложнения химического и, как правило, фазового состава СДП. Целью настоящего исследования явилось изучение влияния дефицита неодима и бария на структурные и электротранспортные характеристики СДП $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$.

Образцы были получены керамическим методом и охарактеризованы при помощи рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии поглощения, иодометрии, электронной микроскопии, термического анализа, а также методов исследования электропроводности и термо-ЭДС.

Создание до 10 мол. % вакансий в подрешетках неодима или бария слабо сказывается на величинах индекса кислородной нестехиометрии (δ) и параметров элементарной ячейки производных $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, однако приводит к увеличению размера кристаллитов (определенного по методам Шеррера, Уильямсона–Холла и размера–напряжения) и термической стабильности этих фаз. Величины удельной электропроводности и коэффициента Зеебека керамики, в целом, возрастают, а энергий активации процесса электропереноса уменьшаются при создании дефицита неодима или бария в ее структуре. В интервале температур 300–700 К взвешенная подвижностьносителей заряда («дырок») изменяется в пределах 0.04–0.8 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{c})$ и увеличивается с ростом температуры, что характерно для поляронного механизма проводимости, а их концентрация варьируется в пределах $(0.1\text{--}3)\cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$, экспоненциально растет с увеличением температуры и, в целом, при создании дефицита неодима или бария в структуре $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$.

Ключевые слова: слоистые двойные перовскиты, дефицит катионов, структура, термическая стабильность, электропроводность, термо-ЭДС, взвешенная подвижность, концентрация носителей заряда

Благодарности: исследования методами порошковой рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии поглощения, электронной микроскопии и термического анализа были выполнены на оборудовании Центра физико-химических методов исследования Белорусского государственного технологического университета.

Для цитирования: Чижова Е. А., Морозов М. В., Шевченко С. В., Клындюк А. И., Журавлева Я. Ю., Кононович В. М. Структура и электротранспортные свойства катиондефицитных производных слоистого феррокупрокобальтита неодима–бария. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 339–348. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11945>

✉ Клындюк Андрей Иванович, e-mail: klyndyuk@belstu.by

© Чижова Е. А., Морозов М. В., Шевченко С. В., Клындюк А. И., Журавлева Я. Ю., Кононович В. М., 2024



For citation: Chizhova E. A., Marozau M. V., Shevchenko S. V., Klyndyuk A. I., Zhuravleva Ya. Yu., Kononovich V. M. Structure and electrical transport properties of cation-deficient derivatives of layered neodymium–barium ferrocuprocobaltite. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 339–348. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11945>

1. Введение

Высокие значения удельной электрической проводимости и коэффициента Зеебека соединений $\text{LnBa}(M', M'', M''')_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Y}$, редкоземельный элемент (РЗЭ), $M', M'', M''' - 3d$ -металл), относящихся к кислороддефицитным слоистым двойным перовскитам (СДП), а также наличие в их структуре электрохимически активных ионов переходных металлов и слабосвязанного кислорода определяет интерес к этим сложным оксидам как функциональным материалам различного назначения, в том числе высокотемпературным термоэлектрикам, катодным материалам твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), рабочим элементам химических полупроводниковых сенсоров газов, мембранам для сепарации кислорода и др. [1–4]. СДП являются полупроводниками, ширина запрещенной зоны которых составляет порядка 1.5 эВ [5].

Функциональные характеристики фаз $\text{LnBa}(M', M'', M''')_2\text{O}_{6-\delta}$ могут быть улучшены путем введения в них нано- и микрочастиц различной природы, направленного замещения катионов либо создания их дефицита в различных позициях кристаллической структуры этих соединений [3, 6–8], причем последний способ модификации интересен тем, что осуществляется без усложнения химического состава сложных оксидов $\text{LnBa}(M', M'', M''')_2\text{O}_{6-\delta}$ [9].

Авторами [10–12] установлено, что катиондефицитные СДП $\text{Ln}_{1-x}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) образуются при создании до 5 мол. % дефицита катионов в подрешетке РЗЭ их структуры. Дефицит РЗЭ в СДП способствует образованию кислородных вакансий в их структуре, что приводит к возрастанию параметров кристаллической структуры и некоторому снижению электропроводности [10–12]. Однако он значительно снижает величину их удельного поверхностного сопротивления и увеличивает выходную мощность электрохимических ячеек, в которых они выступают в роли катодов [11].

Создание дефицита бария в структуре слоистых кобальтитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) [10, 13–19], в целом, аналогичным образом влияет на кислородную нестехиометрию, структурные характеристики, электротранспортные свойства и электрохимическую производительность этих фаз, хотя наблюдается ряд отличий.

Так, ширина области гомогенности по барию фаз $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ шире, чем по РЗЭ, и достигает 10 и 15 мол. % для $\text{Ln} = \text{Pr}$ [15, 16] и $\text{Ln} = \text{La}$ [13] соответственно. Параметры элементарной ячейки СДП $\text{LnBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Pr}, \text{Nd}$) незначительно уменьшаются, а удельная электропроводность керамики существенно увеличивается при создании в ней недостатка бария [15–17], при этом наибольшее возрастание электропроводности наблюдали для образцов $\text{PrBa}_{0.92}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ [14], $\text{PrBa}_{0.96}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ [15], $\text{NdBa}_{0.95}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ [17].

В работе [20] установлено, что создание дефицита кобальта в структуре сложного оксида $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ приводит к увеличению параметров элементарной ячейки, индекса кислородной нестехиометрии, снижению электропроводности и удельного поверхностного сопротивления фаз $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ и возрастанию выходной мощности ячеек, в которых они выступают в роли катодов, причем наибольшей электрохимической производительностью характеризуется состав с $x = 0.06$.

Наибольшей среди СДП электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода обладают слоистые кобальтиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, однако значения их коэффициентов термического расширения (КТР) существенно превышают таковые для типичных твердых электролитов (ТЭ) [2–4, 7, 8]. В связи с этим наблюдается низкая термомеханическая совместимость ТЭ и $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, что ограничивает практическое использование кобальтитов РЗЭ–бария в различных ТОТЭ. К снижению КТР слоистых кобальтитов может привести частичное замещение в их структуре кобальта другими $3d$ -металлами, что во многих случаях также приводит к улучшению электрохимической производительности этих фаз [3]. Таким образом, комплексная модификация слоистых оксидов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ путем частичного замещения в них кобальта и создания дефицита РЗЭ и бария может рассматриваться как перспективный способ разработки на их основе электродных материалов среднетемпературных ТОТЭ с улучшенными функциональными характеристиками [18].

Ранее нами было изучено влияние дефицита катионов в различных подрешетках структуры $\text{LnBaCuFeO}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Y}, \text{La}$) на их кислородную стехиометрию ($6-\delta$), параметры кристаллической решетки, тепло- и электрофизические свойства

[21, 22], а также показано, что СДП $\text{NdBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})\text{O}_{6-\delta}$ представляют интерес как катодные материалы среднетемпературных ТОТЭ [23]. В работе [24] показано, что замещение ионов бария ионами стронция в $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ приводит к снижению КТР и возрастанию удельной электропроводности этого сложного оксида.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния дефицита неодима и бария на термическую стабильность, структурные и электротранспортные характеристики СДП $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$.

2. Экспериментальная часть

Образцы СДП состава $\text{Nd}_{0.90}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (N090B), $\text{Nd}_{0.95}\text{BaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (N095B), $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (NB), $\text{NdBa}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (NB095) и $\text{NdBa}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (NB090) синтезировали по стандартной керамической методике из оксидов неодима (НО–Л), железа (III) (ос.ч. 2–4), кобальта (II, III) (ч.), меди (II) (ч.) и карбоната бария (ч.), которые смешивали в заданных стехиометрических соотношениях и перемалывали с помощью мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (материал тиглей и мелющих шаров – ZrO_2). Затем из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 19 мм и высотой 2–3 мм, которые отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К [23, 24]. Отожженные образцы измельчали в агатовой ступке, повторно перемалывали с помощью мельницы Pulverizette 6.0 (Fritsch) и прессовали в бруски размером 5×5×30 мм. Спекание образцов проводили на воздухе в течение 9 ч при 1273 К. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали прямоугольные параллелепипеды размером 4×4×2 мм.

Идентификацию образцов и определение параметров их элементарной ячейки проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК Фурье-спектрометр Nexus Thermo Nicolet) ($\Delta\nu = \pm 2 \text{ см}^{-1}$). Величину индекса кислородной нестехиометрии образцов (δ) определяли при помощи иодометрического титрования по методике [25] ($\Delta\delta = \pm 0.01$), принимая во внимание наличие в них 3d-металлов в различных степенях окисления (Fe^{+3} , Co^{+4} , Co^{+3} , Cu^{+2}), которые в ходе титрования восстанавливались до Co^{+2} , Cu^{+} , Fe^{+2} .

Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР, D), сопоставимый с размерами кристаллитов, рассчитывали на основании результатов РФА по уравнению Шеррера (1) [26]:

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

где $K = 0.9$; λ – длина волны CuK_α – излучения, нм; β – значение ширины интегрального пика на полувысоте, рад; Θ – брэгговский угол, рад.

Дополнительно значения ОКР и микронапряжений рассчитывали при помощи метода Уильямсона – Холла (2) и метода размера – напряжения (3) [27]:

$$\beta \cos \Theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \Theta, \quad (2)$$

$$(d\beta \cos \Theta)^2 = \frac{K\lambda}{D} (d^2 \beta \cos \Theta) + \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2, \quad (3)$$

где ϵ – значение микронапряжения; d – значение межплоскостного расстояния, нм.

Кажущуюся плотность (ρ_k) керамики определяли по геометрическим размерам и массе образцов, относительную плотность (ρ_o) керамики и ее общую пористость (Π) рассчитывали как:

$$\rho_o = \frac{\rho_k}{\rho_t} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

$$\Pi = \left(\frac{\rho_t - \rho_k}{\rho_t} \right) \cdot 100 \%, \quad (5)$$

где ρ_t – теоретическая (рентгенографическая) плотность образцов.

Открытую пористость (Π_o) определяли по водопоглощению образцов, а закрытую (Π_z) – как разность между общей и открытой пористостью.

Микроструктуру образцов изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JSM–5610 LV, а также при помощи цифрового металлографического микроскопа ALT-AMI MET 1D (Altami, РФ).

Термическую стабильность порошков СДП изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К с помощью термоаналитической системы TGA/DSC–1/1600 HF. Электрическую проводимость (σ) и термо-ЭДС (S) полученных керамических образцов, после нанесения на их торцы контактов путем вжигания серебряной пасты, исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [21, 22] ($\delta\sigma \leq 5 \%$, $\delta S \leq 10 \%$). Энергии активации проводимости (E_o) и термо-ЭДС образцов (E_s) рассчитывали из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ соответственно. На основании экспери-

ментально найденных значений удельной электропроводности (σ) и коэффициента Зеебека (S) катиондефицитной керамики по методике [28] были рассчитаны значения взвешенной подвижности основных носителей заряда (μ), а также их концентрация (p). Величины энергии активации основных носителей заряда (E_p) вычисляли из зависимостей $\ln p = f(1/T)$, используя уравнение:

$$p = p_0 \exp\left[-\frac{E_p}{kT}\right], \quad (6)$$

где p_0 – константа, k – постоянная Больцмана, T – температура.

3. Результаты и обсуждение

После заключительной стадии синтеза все образцы, в пределах погрешности рентгенофазового анализа, были однофазными (рис. 1а) и имели структуру двойного перовскита ($a = b \approx a_p$, $c \approx 2a_p$, пр. гр. симм. $P4/mmm$ [18, 23]). Параметры кристаллической решетки катиондефицитных образцов были близки к таковым для базовой фазы (NB) (табл. 1) и несколько возросли

при создании вакансий в подрешетке неодима, что согласуется с результатами работ [10–12]. Осевое отношение ($c/2a$) образцов, в целом, при образовании вакансий неодима или бария в их структуре возрастало, что указывает на уменьшение степени тетрагонального искажения их перовскитной структуры.

Величина индекса кислородной нестехиометрии полученных в работе двойных перовскитов изменялась в пределах 0.28–0.32 (табл. 1), несколько возрастая при создании дефицита катионов в структуре фазы $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$.

На ИК-спектрах поглощения исследованных образцов СДП (рис. 1б) наблюдали четыре выраженных полосы поглощения с экстремумами при $357\text{--}374\text{ см}^{-1}$ (ν_1), $467\text{--}468\text{ см}^{-1}$ (ν_2), $577\text{--}580\text{ см}^{-1}$ (ν_3) и $650\text{--}661\text{ см}^{-1}$ (ν_4), которые согласно [29] отвечают валентным (ν_2, ν_3) и деформационным колебаниям связей (Fe, Co, Cu)–O–(Fe, Co, Cu) в слоях $[(\text{Fe, Co, Cu})\text{O}_2]$ ($\nu_1\text{--}\nu_3$) кристаллической структуры этих фаз и в направлении, перпендикулярном этим слоям (ν_4), причем для составов NB095 и NB090 отмечено расщепление поло-

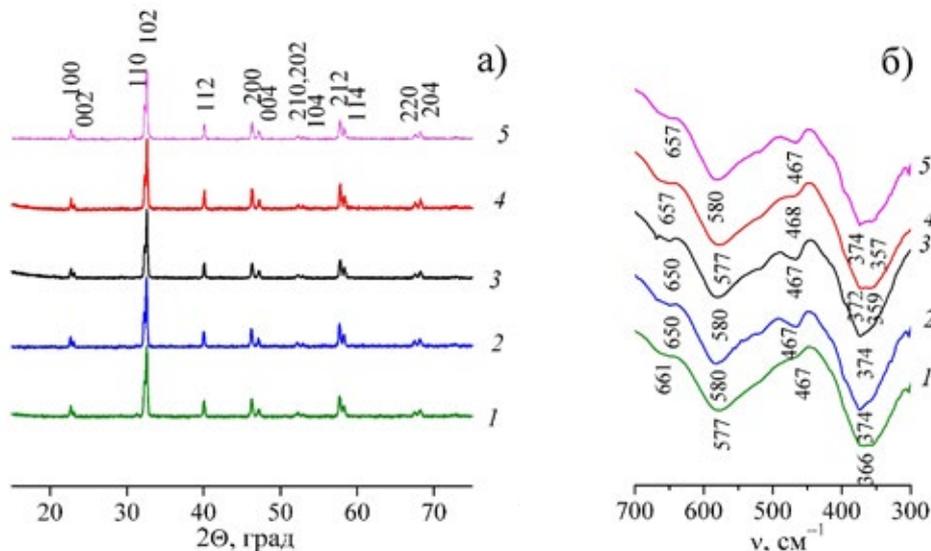


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры поглощения (б) порошков N090B (1), N095B (2), NB (3), NB095 (4), NB090 (5)

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки (a , c , V), степень тетрагонального искажения ($c/2a$) и индекс кислородной нестехиометрии катиондефицитных перовскитов $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$

Образец	a , нм	c , нм	V , нм ³	$c/2a$	δ
N090B	0.39274	0.77267	0.1192	0.9837	0.30
N095B	0.39261	0.77095	0.1188	0.9818	0.32
NB	0.39212	0.77072	0.1185	0.9828	0.28
NB095	0.39145	0.76965	0.1179	0.9831	0.30
NB090	0.39182	0.77128	0.1184	0.9842	0.31

сы ν_1 на две с экстремумами при 357–359 и 372–374 см^{-1} . Положение экстремумов на ИК-спектрах поглощения образцов практически не изменяется при изменении их катионного состава, что хорошо согласуется с результатами РФА и иодометрии, согласно которым создание дефицита катионов в структуре СДП $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ слабо сказывается на параметрах его кристаллической структуры и кислородной стехиометрии.

Значения ОКР, отвечающие средним размерам кристаллитов в образцах, найденные различными методами, несколько отличаются друг от друга (табл. 2, рис. 2), однако наблюдается выраженная тенденция к увеличению ОКР при возрастании величины дефицита катионов в структуре СДП, объяснимая повышением диффузионной подвижности элементов их кристаллической структуры при увеличении степени ее дефектности. Значения микронапряжений образцов, найденные по методам Уильямсона–Холла и размера–напряжения, были близки, за исключением состава N090B, характеризующегося существенно более высокими величинами ϵ . Согласно результатам микроскопии, зерна керамики имели

форму, близкую к изометричной, а их величина составляла 3–5 $\mu\text{м}$ и практически не изменялась при изменении катионного состава керамики. Таким образом, зерна изученной керамики оказались поликристаллическими и содержали несколько десятков кристаллитов каждое.

Кажущаяся плотность керамики возрастала, а ее пористость, соответственно, снижалась при увеличении дефицита катионов неодима или бария в ее составе (табл. 3). Из этого следует, что спекаемость керамики на основе фазы $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ возрастает при создании катионных вакансий в ее структуре, что, как указывалось выше, объясняется повышением диффузионной подвижности входящих в их состав катионов вследствие возрастания дефектности кристаллической структуры СДП. Наибольшее значение кажущейся плотности (6.39 г/см^3) и наименьшая пористость (3.9 %) зафиксированы для состава NB095. Интересно отметить, что создание катионных вакансий снижает преимущественно открытую пористость керамики, тогда как закрытая пористость катиондефицитных образцов варьируется в довольно узких преде-

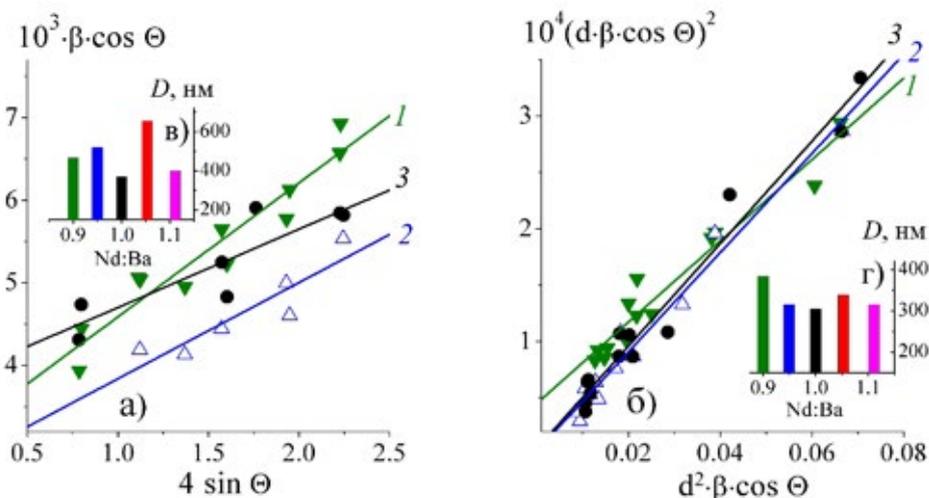


Рис. 2. Зависимости Уильямсона–Холла (а), размер–напряжение (б) для перовскитов N090B (1), N095B (2), NB (3), размер области когерентного рассеяния (в, г)

Таблица 2. Размеры областей когерентного рассеяния (D) и микронапряжений керамических образцов $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, рассчитанные по методикам Шеррера, Уильямсона–Холла, размер – напряжение (P–H)

Образец	Шеррера		Вильямсона–Холла		P–H	
	D , нм	ϵ	D , нм	ϵ	D , нм	ϵ
N090B	252.9	0.0016	467.4	0.0016	384.6	0.0134
N095B	303.8	0.0012	519.9	0.0012	314.8	0.0033
NB	288.7	0.0009	370.2	0.0009	305.1	0.0044
NB095	330.8	0.0010	655.0	0.0010	339.4	0.0029
NB090	293.2	0.0008	398.9	0.0008	316.2	0.0024

Таблица 3. Рентгенографическая (ρ_r), кажущаяся (ρ_k), относительная (ρ_o) плотности, общая (Π), открытая (Π_o) и закрытая (Π_z) пористость керамики $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$

Образец	ρ_r , г/см ³	ρ_k , г/см ³	ρ_o , %	Π , %	Π_o , %	Π_z , %
N090B	6.47	6.08	94.0	6.0	1.9	4.1
N095B	6.59	6.09	92.4	7.6	2.3	5.3
NB	6.71	6.06	90.3	9.7	5.7	4.0
NB095	6.65	6.39	96.1	3.9	1.7	2.2
NB090	6.52	6.17	94.6	5.4	1.8	3.6

лах (3.6–5.3 %) и близка к таковой для базового состава (NB) (4.0 %), за исключением образца NB095, характеризующегося наименьшей закрытой пористостью (2.2 %) (табл. 3).

На основании результатов термического анализа (рис. 3) можно заключить, что исследованные порошки термически стабильны вплоть до температур $T^* = 685\text{--}745\text{ K}$, выше которых наблюдается некоторая ($\approx 0.3\text{--}0.5\%$) потеря массы, вызванная выделением из образцов подвижного кислорода ($1-\delta$) и возрастанием индекса кислородной нестехиометрии (рис. 3б) [23–25]. При этом наибольшая потеря массы наблюдалась для состава N090B, а наименьшая – для образцов N095B и NB090 (рис. 3а). Величина T^* была минимальна для базового СДП $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ и возрастала при создании недостатка неодима или бария в его структуре (рис. 3в). Таким образом, создание вакансий в подрешетках неодима или бария фазы $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ приводит к возрастанию ее термической стабильности. Следует отметить, что термическая стабильность и спекаемость исследованных в настоящей работе образцов, в целом, симбатно изменяются при изменении их катионного состава, что находит-

ся в хорошем согласии с результатами, полученными нами ранее при изучении СДП в системе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}\text{--NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ [24].

Исследованные в работе СДП являются полупроводниками ($\partial\sigma/\partial T > 0$) p -типа ($S > 0$) (рис. 4а,

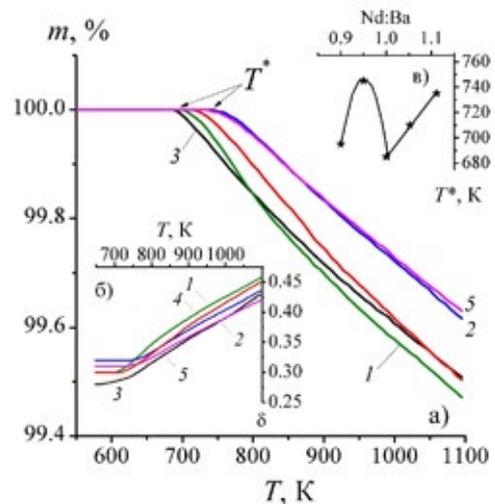


Рис. 3. Зависимости потери массы (а), индекса кислородной нестехиометрии (δ) (б) от температуры и температуры начала потери массы от состава (в) фаз N090B (1), N095B (2), NB (3), NB095 (4), NB090 (5)

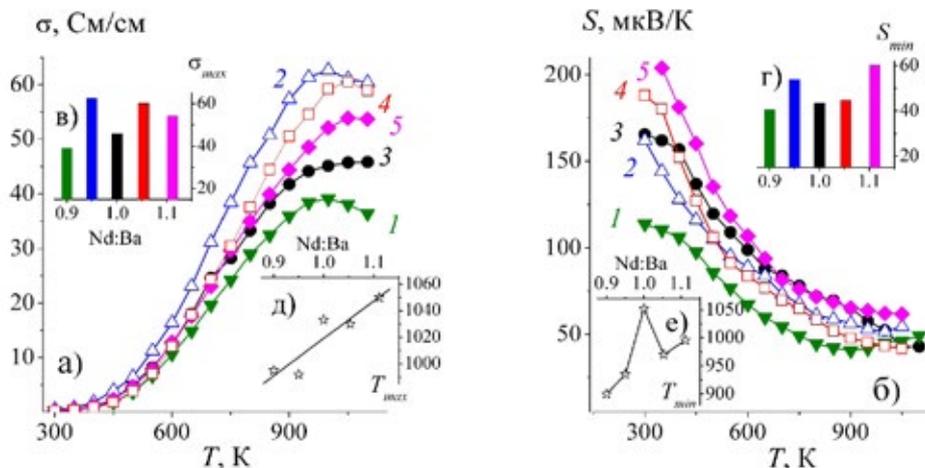


Рис. 4. Температурные (а, б) и концентрационные (в–е) зависимости электропроводности (а, в), коэффициента Зеебека (б, г) и температур экстремумов на зависимостях $\sigma = f(T)$ (д) и $S = f(T)$ (е) керамики N090B (1), N095B (2), NB (3), NB095 (4), NB090 (5)

б), характер электрической проводимости которых изменяется на металлический ($\partial\sigma/\partial T < 0$) вблизи $T_{\max} = 992\text{--}1050$ К (рис. 4д). При этом наблюдается изменение характера температурной зависимости их коэффициента Зеебека (от $\partial S/\partial T < 0$ при $T < T_{\min} = 900\text{--}1052$ К (рис. 4е) до $\partial S/\partial T > 0$ при $T > T_{\min}$), что обусловлено выделением из структуры керамики подвижного кислорода (1- δ). Значения T_{\max} и T_{\min} существенно выше $T^* = 685\text{--}745$ К (рис. 3б), поскольку выделение кислорода из объема спеченной керамики в газовую фазу (воздух) протекает с большими диффузионными затруднениями, чем из порошков. Сопоставление результатов настоящей работы с данными, полученными нами ранее при исследовании электротранспортных свойств СДП [21–25], позволяет заключить, что проводимость керамики определяется электропроводностью зерен, вклады межзеренных границ и контактов незначительны, омичность же контактов подтверждается линейностью их вольт-амперных характеристик. Величины удельной электропроводности и коэффициента Зеебека керамики, в целом (за исключением состава N090B), возрастают при создании в ней дефицита катионов (рис. 4в, г, табл. 4). Значение температуры T_{\max} на зависимостях $\sigma = f(T)$ для исследованных СДП, в целом, возрастает с ростом соотношения Nd:Ba в ее структуре, температура же T_{\min} на зависимостях $S = f(T)$ максимальна для базового состава (NB) и уменьшается при создании вакансий неодима или бария в ее структуре (рис. 4д, е, табл. 4).

Исследованные в работе СДП являются поляронными проводниками [3, 10–17, 21–24], для которых зависимости электротранспортных свойств от температуры описываются уравнениями:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left[-\frac{E_{\sigma}}{kT}\right], \quad (7)$$

Таблица 4. Значения удельной электропроводности при комнатной температуре (σ_{300}), максимальной электропроводности (σ_{\max}), минимального значения коэффициента Зеебека (S_{\min}), температур экстремумов на температурных зависимостях удельной электропроводности и коэффициента Зеебека (T_{\max} , T_{\min}), энергий активации электропереноса (E_{σ} , E_S , E_m) в керамических образцах $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$

Образец	σ_{300} , См/см	σ_{\max} , См/см	T_{\max} , К	S_{\min} , мкВ/К	T_{\min} , К	E_{σ} , эВ	E_S , эВ	E_m , эВ
N090B	0.230	39.1	995	40.6	900	0.281	0.051	0.230
N095B	0.461	62.6	992	53.9	935	0.267	0.049	0.218
NB	0.208	45.8	1033	43.5	1052	0.305	0.067	0.238
NB095	0.206	60.2	1030	44.8	970	0.308	0.069	0.239
NB090	0.250	54.2	1050	60.3	996	0.281	0.087	0.194

$$S = \frac{k}{e} \left(-\frac{E_S}{kT} + B \right), \quad (8)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, A и B – константы, $E_{\sigma} = E_S + E_m$ и E_S – энергии активации электропроводности и термо-ЭДС, причем E_S – энергия возбуждения поляронов, а E_m – энергия активации их переноса [30]. Как видно из данных табл. 4, энергии активации процесса электропереноса (E_{σ} , E_S и E_m) в изученных керамических образцах, в целом, уменьшаются при создании в них дефицита неодима или бария. Для изученных СДП $E_{\sigma} > E_S$ ($E_m > 0$) (табл. 4), из чего следует, что носителями заряда в них являются поляроны малого радиуса (ПМР).

Взвешенная подвижность носителей заряда (μ) в исследованных образцах в интервале температур 300–700 К изменялась в пределах 0.04–0.8 см²/(В·с) и увеличивалась с ростом температуры (рис. 5а), что является характерным для поляронного механизма проводимости. Значения μ немонотонно изменялись с изменением катионного состава и индекса кислородной нестехиометрии (δ) образцов (рис. 5в, г). Концентрация носителей заряда «дырок» в том же интервале температур варьировалась в пределах $(1\text{--}30) \cdot 10^{19}$ см⁻³ (рис. 5б), в целом, увеличивалась при создании дефицита катионов неодима или бария (рис. 5д), а также с ростом δ (рис. 5е), и экспоненциально возрастала с увеличением температуры. Значения энергии активации носителей заряда (E_p), изменялись в пределах 0.150–0.174 эВ и возрастали с ростом соотношения Nd:Ba в структуре керамики.

4. Заключение

Методом твердофазных реакций получена катиондефицитная керамика на основе СДП Nd-BaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{6- δ} , изучены структура, кислородная стехиометрия, термическая стабильность, электропроводность и термо-ЭДС образцов. По-

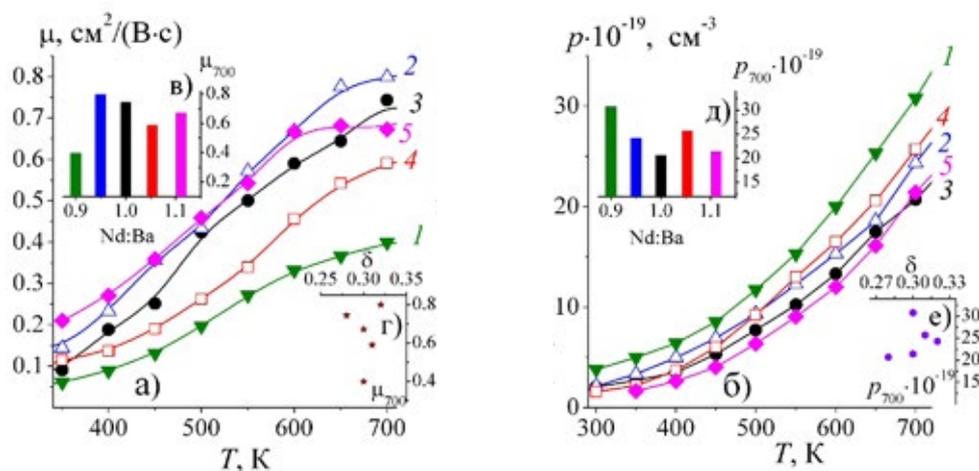


Рис. 5. Зависимости взвешенной подвижности (а, в, г) и концентрации носителей заряда (б, д, е) от температуры (а, б) и состава (в–е) керамики N090B (1), N095B (2), NB (3), NB095 (4), NB090 (5)

казано, что создание до 10 мол. % дефицита неодима или бария в фазе $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ не сказывается существенно на величинах параметров ее кристаллической структуры и индекса кислородной нестехиометрии, однако приводит к росту кристаллитов, улучшению спекаемости керамики, повышению ее термической стабильности и улучшению электротранспортных свойств. Вычислены энергии активации процессов электропереноса, взвешенной подвижности и концентрации основных носителей заряда («дырок») в исследованных материалах, проанализировано влияние катионного состава и кислородной стехиометрии керамики на ее структурные, термические и электротранспортные характеристики. Используемый в работе подход может быть эффективно применен для разработки электродных материалов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов на основе кислородион- или протонпроводящих твердых электролитов.

Заявленный вклад авторов

Чижова Е. А. – синтез материалов, обработка и интерпретация результатов, визуализация данных, написание статьи. Морозов М. В. – проведение исследований, обработка результатов. Шевченко С. В. – синтез материалов, проведение исследований. Клындюк А. И. – научное руководство, концепция исследования, интерпретация результатов, итоговые выводы, написание статьи. Журавлева Я. Ю. – проведение исследований, обработка и интерпретация результатов. Кононович В. М. – проведение исследований.

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

- Jacobson A. J. Materials for solid oxide fuel cells. *Chemistry of Materials*. 2010;22(3): 660–670. <https://doi.org/10.1021/cm902640j>
- Afroze S., Karim A. H., Cheek Q., Eriksson S., Azad A. K. Latest development of double perovskite electrode materials for solid oxide fuel cells: a review. *Frontiers in Energy*. 2019;13: 770–797. <https://doi.org/10.1007/s11708-019-0651-x>
- Klyndyuk A. I., Chizhova E. A., Kharytonau D. S., Medvedev D. A. Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells. *Materials*. 2022;15(1): 141. <https://doi.org/10.3390/ma15010141>
- Kumar R. M., Khandale A. P. A review on recent progress and selection of cobalt-based cathode materials for low temperature solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022;156: 111985. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111985>
- Zeng C., Zhan B., Butt S., ... Nan C.-W. Electrical and thermal conduction behaviors in La-substituted $\text{GdBaCuFeO}_{5+\delta}$ ceramics. *Journal of American Ceramic Society*. 2015;98(10): 3179–3184. <https://doi.org/10.1111/jace.13728>
- Tsvetkov D. S., Ivanov I. L., Malyshev D. A., Sednev A. L., Sereda V. V., Zuev A. Yu. Double perovskites $\text{REBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd, Y; M = Fe, Mn) as energy-related materials: an overview. *Pure and Applied Chemistry*. 2019;19(6): 923–940. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-1103>

7. Kaur P., Singh K. Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells. *Ceramics International*. 2020;46: 5521–5535. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.066>
8. Истомина С. Я., Лысков Н. В., Мазо Г. Н., Антипов Е. В. Электродные материалы на основе сложных оксидов d -металлов для симметричных твердооксидных топливных элементов. *Успехи химии*. 2021;90(6): 644–676. <https://doi.org/10.1070/RCR4979>
9. Su Ch., Wang W., Shao Z. Cation-deficient perovskites for clean energy conversion. *Account of Materials Research*. 2021;2: 477–488. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00036>
10. Jiang X., Shi Y., Zhou W., ... Jiang L. Effects of Pr^{3+} -deficiency on structure and properties of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode material – A comparison with Ba^{2+} -deficiency case. *Journal of Power Sources*. 2014;272: 371–377. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.091>
11. Yi K., Sun L., Li Q., ... Grenier J.-C. Effect of Nd-deficiency on electrochemical properties of $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41: 10228–10238. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.248>
12. Jiang X., Xu Q., Shi Y., ... Zhang Q. Synthesis and properties of Sm^{3+} -deficient $\text{Sm}_{1-x}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ perovskite oxides as cathode materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39: 10817–10823. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.203>
13. Pang S. L., Jiang X. N., Li X. N., ... Zhang Q. Y. Structure and properties of layered-perovskite $\text{LaBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0-0.15$) as intermediate-temperature cathode material. *Journal of Power Sources*. 2013;240: 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.005>
14. Pang S., Jiang X., Li X., Wang Q., Su Z. Characterization of Ba-deficient $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2012;204: 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.034>
15. Wang J., Meng F., Xia T., ... Grenier J.-C. Superior electrochemical performance and oxygen reduction kinetics of layered perovskite $\text{PrBa}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0.90-1.00$) oxides as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39: 18392–18404. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.041>
16. Pang S., Wang W., Chen T., ... Fan J. The effect of potassium on the properties of $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0.00-0.10$) cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41: 13705–13714. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.0460>
17. Donazzi A., Pelosato R., Cordaro G., Stucchi D., Cristiani C., Dotelli G., Sora N. Evaluation of Ba deficient $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxide as cathode material for IT-SOFC. *Electrochimica Acta*. 2015;182: 573–587. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.117>
18. Cordaro G., Donazzi A., Pelosato R., ... Dotelli G. Structural and electrochemical characterization of $\text{NdBa}_{1-x}\text{Co}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ as cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Electrochemical Society*. 2020;167: 024502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab628b>
19. Kim C. G., Woo S. H., Song K. E., ... Kim J. H. Enhanced electrochemical properties of non-stoichiometric layered perovskites, $\text{Sm}_{1-x}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, for IT-SOFC cathodes. *Frontiers in Chemistry*. 2021;9: 633863. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.633863>
20. Zhang L., Li Sh., Sun L., Huo L., Zhao H. Co-deficient $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells: enhanced electrochemical performance and oxygen reduction kinetics. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43: 3761–3775. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.018>
21. Клындюк А. И., Чижова Е. А. Структура и электротранспортные свойства катиондефицитных образцов перовскитных феррокупратов $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y, La}$). *Физика твердого тела*. 2008;50(4): 583–588. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2598>
22. Клындюк А. И., Чижова Е. А. Влияние дефицита катионов на структуру и свойства слоистого феррокупрата лантана–бария. *Журнал неорганической химии*. 2008;53(4): 579–584.
23. Klyndyuk A. I., Kharytonau D. S., Mosiałek M., ... Zimowska M. Double substituted $\text{NdBa}(\text{Fe,Co,Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells – correlation between structure and electrochemical properties. *Electrochimica Acta*. 2022;411: 140062. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140062>
24. Клындюк А. И., Журавлева Я. Ю., Гундилович Н. Н., Чижова Е. А. Структура, тепловые и электрические свойства твердых растворов системы $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$. *Неорганические материалы*. 2023;59(1): 88–94. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23010086>
25. Клындюк А. И., Журавлева Я. Ю. Структура и физико-химические свойства твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.40$). *Журнал неорганической химии*. 2022;67(12): 1874–1880. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600669>
26. Горячко А. И., Иванин С. Н., Бузько В. Ю. Синтез, микроструктурные и электромагнитные характеристики кобальт-цинкового феррита. *Конденсированные среды и межфазные границы*.

2020;22(4): 446–452. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3115>

27. Nikam C. U., Kadam S. R., Shotole R. S., ... Kale G.H. Williamson–Hall and size strain plot based micro-structural analysis and evaluation of elastic properties of Dy³⁺ substituted Co–Zn nano-spinels. *Journal of Physics: Conference Series*. 2023;2426: 012029. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2426/1/012029>

28. Snyder G. J., Snyder A. H., Wood M., Gurunathan R., Snyder B. H., Niu C. Wighted mobility. *Advanced Materials*. 2020;35: 2001537. <https://doi.org/10.1002/adma.202001537>

29. Atanassova Y. K., Popov V. N., Bogachev G. G., ... Pissas M. Raman- and infrared active phonons in YBaCuFeO₅: experimental and lattice dynamics. *Physical Review B*. 1993;47: 15201–15207. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.15201>

30. Мотт Н., Дэвис Э. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. М.: Мир; 1982. 368 с.

Информация об авторах

Чижова Екатерина Анатольевна, к. х. н., доцент, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-2793-5071>
chizhova@belstu.by

Морозов Максим Валерьевич, студент, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0009-0000-0819-9681>
wozmor@mail.ru

Шевченко Светлана Валерьевна, к. х. н., доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0009-0007-6950-9939>
shevchenko@belstu.by

Клындюк Андрей Иванович, к. х. н., доцент, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0003-0566-4386>
klyndyuk@belstu.by

Журавлева Яна Юрьевна, аспирант кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0009-0009-2162-0202>
ya.yu.zhuravleva@mail.ru

Кононович Владимир Михайлович, научный сотрудник Центра физико-химических исследований Белорусского государственного технологического университета, (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0009-0003-9230-7025>
rfarfa@mail.ru

Поступила в редакцию 27.07.2023; одобрена после рецензирования 29.09.2023; принята к публикации 16.10.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 543.061:547.281.1

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11946>

Синтез и сенсорные свойства наноматериалов на основе оксида вольфрама (VI)

А. В. Шапошник^{1✉}, А. А. Звягин¹, С. В. Рябцев², О. В. Дьяконова¹, Е. А. Высоцкая¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет», ул. Мичурина, 1, Воронеж 394087, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Целью работы явилась разработка методики синтеза наномерных материалов на основе WO_3 , их характеристика и исследование сенсорных свойств.

Нанопорошок был изготовлен при медленном добавлении азотной кислоты к водному раствору паравольфрамата аммония $(NH_4)_{10}W_{21}O_{41} \cdot xH_2O$ с последующим центрифугированием, высушиванием и прокаливанием. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлен размер зерен триоксида вольфрама, который составил 10–20 нм. По данным рентгеновского фазового анализа порошок, прокаленный при температуре 500 °С, состоит преимущественно из триклинной фазы. В дальнейшем к нанопорошку WO_3 был добавлен нитрат диамминпалладия (II) и терпениол для образования пасты. Полученная паста была нанесена на специальную диэлектрическую подложку и прокалена до температуры 750 °С, в результате чего был получен хрупкий гель на основе триоксида вольфрама. Массовая доля палладия в хрупком геле составила 3 %. Сенсорные свойства полученного газочувствительного материала были исследованы при стационарном (300 °С) и нестационарном температурном режиме работы сенсора (быстрый нагрев до 450 °С и медленное охлаждение до 100 °С).

Показано резкое увеличение чувствительности сенсора на основе триоксида вольфрама при использовании нестационарного температурного режима в зависимости от состава газочувствительного слоя.

Ключевые слова: металлоксидные сенсоры, чувствительность, температурная модуляция

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00329).

Для цитирования: Шапошник А. В., Звягин А. А., Рябцев С. В., Дьяконова О. В., Высоцкая Е. А. Синтез и сенсорные свойства наноматериалов на основе оксида вольфрама (VI). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;24(2): 349–355. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11946>

For citation: Shaposhnik A. V., Zviagin A. A., Ryabtsev S. V., Dyakonova O. V., Vysotskaya E. A. Synthesis and sensory properties of tungsten (VI) oxide-based nanomaterials. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;24(2): 349–355. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11946>

✉ Шапошник Алексей Владимирович, e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com

© Шапошник А. В., Звягин А. А., Рябцев С. В., Дьяконова О. В., Высоцкая Е. А., 2024



1. Введение

Триоксид вольфрама является полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.4–2.8 эВ [1]. WO_3 получил довольно широкое применение – он используется, например, при изготовлении скинтилляторов и люминофоров, а также при изготовлении электрохромного оконного стекла, способного изменять светопропускание при изменении электрического напряжения. Материалы на основе триоксида вольфрама используются в качестве катализаторов гидрогенизации при крекинге углеводородов. В последние годы нанодисперсный оксид вольфрама (VI) стал широко использоваться в качестве газочувствительного материала химических сенсоров [2].

В большинстве случаев WO_3 является основной газочувствительного материала, а для повышения чувствительности и селективности вносятся добавки. Например, высокочувствительный сенсор на ацетон был получен из нанокompозита WO_3/Au [3]. Мезопористый сенсор на основе WO_3-TiO_2 гетероперехода имеет высокую чувствительность к водороду [4]. Высокую чувствительность к ацетальдегиду показал сенсор с *p-n* гетеропереходом на границе NiO нанолитов и WO_3 наностержней [5].

Сенсоры с очень низким энергопотреблением могут быть созданы на основе индивидуальной металлоксидной нанонити [6]. Очень быстрый наносекундный отклик и крайне низкое энергопотребление на уровне нескольких микроватт было реализовано при использовании индивидуальной нанонити WO_3 , на поверхность которой была нанесена платина [7]. Механизм химических процессов при определении водорода в воздухе был исследован на газочувствительном материале, состоящем из наностержней WO_3 [8]. Гетеропереход *p-NiCo₂O₄/n-WO₃* позволил получить сенсор с высокой чувствительностью к диоксиду азота [9]. Кроме того, сенсор NO_x был создан на основе WO_3 , допированного палладием [10]. Допирование полупроводника *n*-типа, наносфер WO_3 полупроводником *p*-типа (сурьмой) позволило получить сенсор на аммиак, работающий при температуре, близкой к комнатной [11].

Структуры, подобные цветам (flower-like) $WO_3-In_2O_3$ на основе полых микросфер были использованы в качестве газочувствительного материала для определения ацетона [12]. Допированный железом восстановленный оксид графена (rGO) был добавлен к WO_3 для создания низкотемпературного сенсора ацетона [13]. Сенсор, способный определять амины на уровне ppb-концентраций, был

создан на основе $WO_3-W_{18}O_{49}$ гетероструктур с добавлением слоев графена и наночастиц PdO [14].

$WO_3/CuWO_4$ гетероструктура с 3D иерархическими порами была использована для создания высокочувствительного сенсора, работающего при комнатной температуре под действием видимого излучения [15]. Pd- WO_3 сенсор, созданный при помощи «самосборки», позволил детектировать водород даже при комнатной температуре [16].

Хеморезистивный NO_2 сенсор, полученный на основе WO_3 , допированного лантаном, был синтезирован пламенным пиролизом [17]. Высокочувствительный высокоселективный сенсор по отношению к H_2S на основе цветоподобного (flower-like) WO_3/CuO нанокompозита способен работать при низких, близких к комнатным, температурах [18].

Очень низкий предел обнаружения для аммиака при комнатной температуре был достигнут для нанокompозита, состоящего из WO_3 и многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT) [20]. Низкотемпературный сенсор $WO_3-Bi_2WO_6$ с иерархической цветоподобной структурой позволил детектировать H_2S на уровне ppb-концентраций [21]. Сенсор водорода с высоким быстродействием и высокой скоростью релаксации был получен при допировании палладием аморфных тонких пленок WO_3 [22]. Нановолокно на основе TiO_2 , декорированное WO_3 , позволило получить гетероструктуру с высокой чувствительностью к водороду [23]. Поверхностная модификация наноматериала WO_3 частицами Pt и Ru была использована для получения сенсоров, чувствительных к парам легкокипящих жидкостей [24]. На основе архитектуры ядро-оболочка (core-shell) WO_3-PdO был получен высокочувствительный к ацетону сенсор [25].

Подробно исследованы сенсорные свойства нанопленок на основе WO_3 , полученных магнетронным распылением [26]. WO_3 -нанопленки могут быть получены также термическим окислением металлического вольфрама, однако отклики по отношению к оксидам азота и по отношению к аммиаку были не слишком высокими [27]. Микроустройство на основе сенсора WO_3 было создано для определения газов-окислителей, причем авторам удалось достигнуть не только значительных откликов, но также и высокой селективности за счет обработки результатов по принципу «электронного носа» [28]. Высокочувствительный водородный сенсор был создан при совместном распылении вольфрама и платины [29].

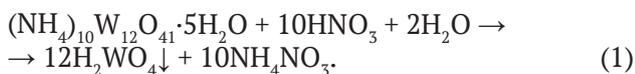
Одной из важнейших проблем газового анализа с помощью сенсоров является недостаточная селективность [30], повысить которую можно с помощью нестационарного температурного режима сенсора [31–33].

Целью данной работы является синтез наноматериалов на основе WO_3 , их характеристика, а также исследование сенсорных свойств по отношению к сероводороду и угарному газу. Кроме того, задачей данного исследования является сравнение двух температурных режимов – стационарного и нестационарного.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез и характеристика газочувствительного материала

6.25 г паравольфрамата аммония (Sigma-Aldrich, Product Number 510114, Batch number MKCL8549) растворили в 250 мл деионизированной воды при 80 °С. Далее в раствор по каплям при непрерывном перемешивании добавляли 3 М раствор азотной кислоты до достижения pH = 0, поддерживая температуру 80 °С. Полученную смесь в течение 30 минут выдерживали при температуре 80 °С, а потом охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение одного часа.



Центрифугированием отделяли осадок вольфрамовой кислоты, промывали деионизированной водой, высушивали при 80 °С в течение

12 часов. При дальнейшей термообработке высушенного осадка вольфрамовой кислоты в течение 24 часов при температуре 500 °С произошло образование триоксида вольфрама:



Характеризация нанопорошка триоксида вольфрама проведена методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1) и методом рентгенофазного анализа (РФА) с помощью прибора ДРОН-4 с кобальтовым анодом (рис. 2). Как следует из данных электронной микроско-

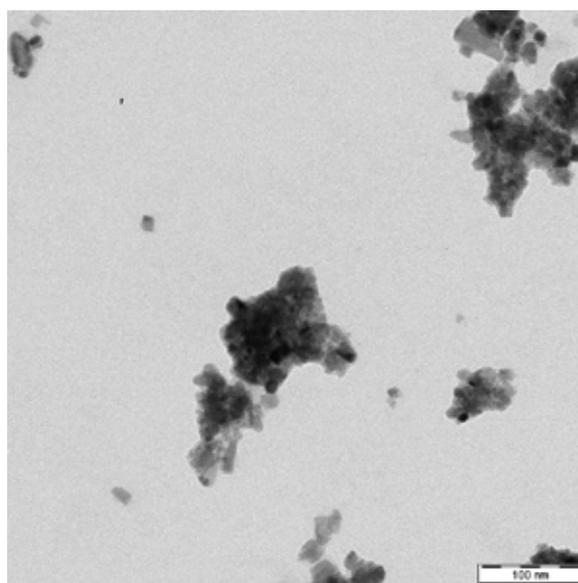


Рис. 1. Снимок порошка WO_3 , полученный на просвечивающем электронном микроскопе

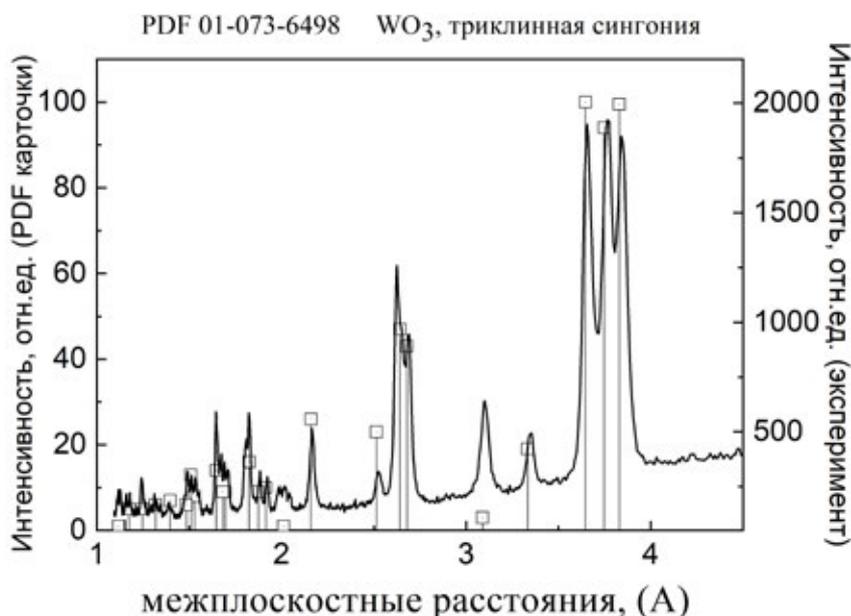


Рис. 2. Рентгенограмма нанопорошка оксида вольфрама (VI), прокаленного при температуре 500 °С

пии, размер зерен составляет WO_3 10–20 нм. Расшифровку дифрактограммы выполняли с использованием базы данных Powder Diffraction File (PDF-2). По левым осям ординат отложены данные PDF карт WO_3 гексагональной и триклинной модификации. Экспериментальные данные РФА относятся к правым осям ординат. Установлено, что образец соответствует триклинной фазе WO_3 (PDF card 01-073-6498).

Газочувствительный слой на основе WO_3 с добавкой оксида палладия был получен путем обработки порошка триоксида вольфрама раствором нитрата тетраамминпалладия (II) с добавлением терпениола в качестве связующего компонента. На диэлектрическую подложку, выполненную из оксида алюминия, с платиновыми электродами и нагревателем наносили полученную пасту и прокаливали до температуры 750°C , в результате чего терпениол выгорал и на подложке образовывался слой триоксида вольфрама с добавкой оксида палладия в виде геля.

2.2. Измерение сенсорных характеристик

Поверочные газовые смеси «сероводород в синтетическом воздухе» и «угарный газ в синтетическом воздухе» с концентрациями 10 ppm и 200 ppm, разбавленные синтетическим воздухом со скоростью протока 250 мл/мин, были использованы для исследования сенсорных свойств полученных материалов. В камеру из нержавеющей стали помещали находящийся в металлическом корпусе ТО-8 сенсор, температура которого устанавливалась специальным электронным

устройством по температурному коэффициенту сопротивления нагревателя.

С помощью специального электронного устройства измеряли электрическое сопротивление газочувствительного слоя сенсора с частотой дискретизации 40 Гц и записывали в виде компьютерного файла. Каждый цикл измерений длился 15 секунд: 2 секунды нагрев от 100 до 450°C , а затем 13 секунд охлаждение от 450 до 100°C . Эти циклы следовали друг за другом непрерывно (рис. 3). Полученные в первых пяти циклах результаты измерений не учитывались. Для количественного определения использовалась только одна из 575 точек цикла, которая соответствует времени 14.95 секунд после начала измерений.

По отношению активного электрического сопротивления R_0 в чистом воздухе к активному электрическому сопротивлению R_g в исследуемой газовой среде рассчитывали отклик S по формуле:

$$S = R_0/R_g. \quad (3)$$

3. Результаты и их обсуждение

Температура сенсора (кривая 1), а также электрическое сопротивление сенсора WO_3 -Pd при определении угарного газа (кривая 2) и сероводорода (кривая 3) на протяжении трех циклов измерений показаны на рис. 3.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости электрического сопротивления сенсора WO_3 -Pd от времени на протяжении одного цикла измерений для сероводорода.

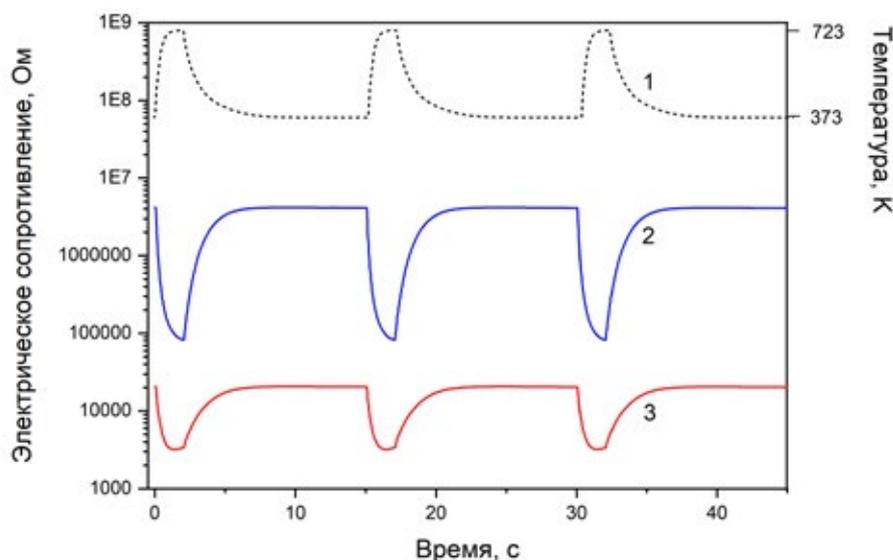


Рис. 3. Температура (кривая 1) и электрическое сопротивление сенсора WO_3 -Pd в 50 ppm угарного газа (кривая 2) и в 50 ppm сероводорода (кривая 3) в нестационарном температурном режиме на протяжении трех циклов измерений

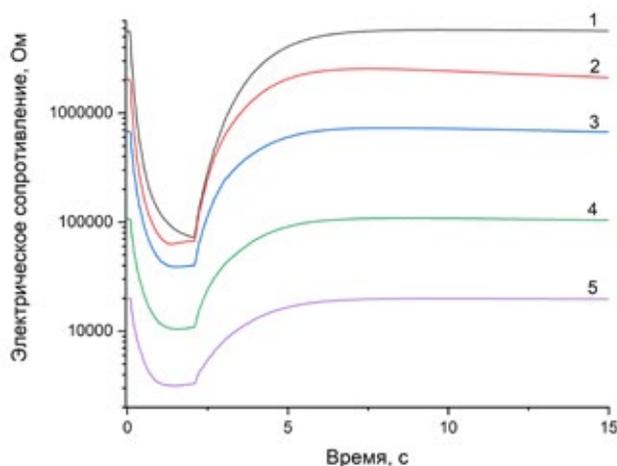


Рис. 4. Электрическое сопротивление сенсора WO_3 -Pd при различных концентрациях сероводорода на протяжении одного измерительного цикла. 1 – синтетический воздух, 2 – 5 ppm H_2S , 3 – 10 ppm H_2S , 4 – 20 ppm H_2S , 5 – 50 ppm H_2S

На рис. 5 показана зависимость отклика сенсора WO_3 -Pd от концентрации сероводорода в стационарном (кривая 1), и в нестационарном температурных режимах (кривая 2). Из рисунка следует, что нестационарный режим способствует повышению отклика сенсора к сероводороду примерно на порядок. Разница в форме зависимостей сопротивления сенсора от времени при определении угарного газа и при определении сероводорода может быть использована для повышения селективности анализа [33].

Причиной увеличения чувствительности сенсора WO_3 -Pd при определении сероводорода может являться временное разделение каталитической активности газочувствительного слоя сенсора и сорбции газа-аналита [31]. Нестационарный температурный режим, по-видимому, сначала активизирует газочувствительный слой сенсора до начала протекания десорбции газа-аналита. Кроме того, отклик сенсора также зависит от общей концентрации носителей заряда. Отклик сенсора тем выше, чем меньше носителей заряда присутствует в металлоксидном сенсоре до напуска газа-аналита, поэтому импульсный температурный режим повышает сопротивление сенсора WO_3 -Pd на воздухе благодаря значительной сорбции кислорода.

4. Заключение

В работе по классической золь-гель технологии был изготовлен сенсор на основе WO_3 -Pd путем добавления к нанопорошку триоксида воль-

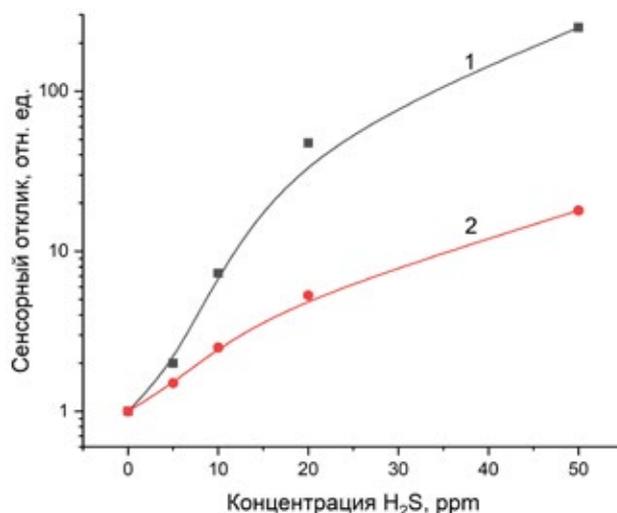


Рис. 5. Зависимость отклика сенсора WO_3 -Pd от концентрации сероводорода при нестационарном режиме (1) и при стационарной температуре 300 °C (2)

фрама оксида палладия (3 % по массе), а также исследованы сенсорные характеристики полученного материала по отношению к сероводороду и угарному газу. Проведенные исследования сенсорных характеристик в двух температурных режимах показали, что использование импульсного температурного режима приводит к существенному повышению чувствительности сенсора к сероводороду. Таким образом, при работе в нестационарном температурном режиме сенсор WO_3 -Pd может быть использован при определении сероводорода и других газов-восстановителей.

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. Tesfamichael T., Ponzoni A., Ahsan M., Faglia G. Gas sensing characteristics of Fe-doped tungsten oxide thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012;168(2): 345–353. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.04.032>
2. Tesfamichael T., Ahsan M., Notarianni M., ... Bell J. Gas sensing of ruthenium implanted tungsten oxide thin films. *Thin Solid Films*. 2014;558: 416–422. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.084>

3. Zhang X., Dong B., Liu W., ... Song H. Highly sensitive and selective acetone sensor based on three-dimensional ordered WO₃/Au nanocomposite with enhanced performance. *Sensors Actuators B Chemical*. 2020;320(4): 128405. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128405>
4. Li H., Wu C.-H., Liu Y.-C., ... Wu R.-J. Mesoporous WO₃-TiO₂ heterojunction for a hydrogen gas sensor. *Sensors Actuators, B Chemical*. 2021;341(2): 130035. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130035>
5. Nakate U. T., Yu Y. T., Park S. High performance acetaldehyde gas sensor based on *p-n* heterojunction interface of NiO nanosheets and WO₃ nanorods. *Sensors Actuators, B Chemical*. 2021;344(5): 130264. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130264>
6. Shaposhnik A. V., Shaposhnik D. A., Turishchev S. Y., ... Morante J. R. Gas sensing properties of individual SnO₂ nanowires and SnO₂ sol-gel nanocomposites. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2019;10: 1380–1390. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.136>
7. Fan L., Xu N., Chen H., Zhou J., Deng S. A millisecond response and microwatt power-consumption gas sensor: Realization based on cross-stacked individual Pt-coated WO₃ nanorods. *Sensors Actuators B Chemical*. 2021;346(2): 130545. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130545>
8. Mineo G., Moulaei K., Neri G., Mirabella S., Bruno E. H₂ detection mechanism in chemoresistive sensor based on low-cost synthesized WO₃ nanorods. *Sensors Actuators B Chemical*. 2021;348: 130704. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130704>
9. Hu Y., Li T., Zhang J., Guo J., Wang W., Zhang D. High-sensitive NO₂ sensor based on *p*-NiCo₂O₄/*n*-WO₃ heterojunctions. *Sensors Actuators B Chemical*. 2022;352(P2): 130912. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130912>
10. Karpe S. B., Bang A. D., Adhyapak D. P., Adhyapak P. V. Fabrication of high sensitive proto-type NO_x sensor based on Pd nanoparticles loaded on WO₃. *Sensors Actuators B Chemical*. 2022;354: 131203. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131203>
11. Yao G., Yu J., Wu H., ... Tang Z. *P*-type Sb doping hierarchical WO₃ microspheres for superior close to room temperature ammonia sensor. *Sensors Actuators B Chemical*. 2022;359: 131365. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131365>
12. Hu J., Xiong X., Guan W., Long H., Zhang L., Wang H. Self-templated flower-like WO₃-In₂O₃ hollow microspheres for conductometric acetone sensors. *Sensors Actuators B Chemical*. 2022;361(10): 131705. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131705>
13. Sen S., Maity S., Kundu S. Fabrication of Fe doped reduced graphene oxide (rGO) decorated WO₃ based low temperature ppm level acetone sensor: Unveiling sensing mechanism by impedance spectroscopy. *Sensors Actuators B Chemical*. 2022;361(3): 131706. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131706>
14. Wang X., Han W., Yang J., ... Lu G. Conductometric ppb-level triethylamine sensor based on macroporous WO₃-W₁₈O₄₉ heterostructures functionalized with carbon layers and PdO nanoparticles. *Sensors Actuators B Chem*. 2022;361(1): 131707. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131707>
15. Liu Y., Li X., Li X., ... Liu Y. Highly permeable WO₃/CuWO₄ heterostructure with 3D hierarchical porous structure for high-sensitive room-temperature visible-light driven gas sensor. *Sensors Actuators B Chemical*. 2022;365(4): 131926. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131926>
16. Lee J., Kim S. Y., Yoo H. S., Lee W. Pd-WO₃ chemiresistive sensor with reinforced self-assembly for hydrogen detection at room temperature. *Sensors Actuators B Chemical*. 2022;368(6): 132236. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132236>
17. Zhang Y., Wu C., Xiao B., ... Lin H. Chemo-resistive NO₂ sensor using La-doped WO₃ nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis. *Sensors Actuators B Chemical*. 2022;369(2): 132247. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132247>
18. He M., Xie L., Zhao X., Hu X., Li S., Zhu Z.-G. Highly sensitive and selective H₂S gas sensors based on flower-like WO₃/CuO composites operating at low/room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;788: 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.349>
19. Marikutsa A., Yang L., Kuznetsov A. N., Romyantseva M., Gaskov A. Effect of W–O bonding on gas sensitivity of nanocrystalline Bi₂WO₆ and WO₃. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;856: 158159. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158159>
20. Duong V. T., Nguyen C. T., Luong H. B., Nguyen D. C., Nguyen H. L. Ultralow-detection limit ammonia gas sensors at room temperature based on MWCNT/WO₃ nanocomposite and effect of humidity. *Solid State Sciences*. 2021;113(11): 106534. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106534>
21. Zhang C., Wu K., Liao H., Debliquy M. Room temperature WO₃-Bi₂WO₆ sensors based on hierarchical microflowers for ppb-level H₂S detection. *Chemical Engineering Journal*. 2022;430(P2): 132813. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132813>
22. Hwan Cho S., Min Suh J., Jeong B., ... Won Jang H. Fast responding and highly reversible gasochromic H₂ sensor using Pd-decorated amorphous WO₃ thin films. *Chemical Engineering Journal*. 2022;446(P1): 136862. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136862>
23. Kumaresan M., Venkatachalam M., Saroja M., Gowthaman P. TiO₂ nanofibers decorated with mono-dispersed WO₃ heterostructure sensors for high gas

sensing performance towards H₂ gas. *Inorganic Chemistry Communications*. 2021;129(2): 108663. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108663>

24. Chen L., Zhang Y., Sun B., ... Tian C. Surface modification of WO₃ nanoparticles with Pt and Ru for VOCs sensors. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 2022: 100143. <https://doi.org/10.1016/j.cjac.2022.100143>

25. Hu J., Xiong X., Guan W., Long H. Designed construction of PdO@WO₃ core-shell architecture as a high-performance acetone sensor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(6): 106852. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106852>

26. *Сенсорная электроника, датчики: твердотельные сенсорные структуры на кремнии: учебное пособие для вузов* / Э. П. Домашевская [и др.]; под редакцией А. М. Ховива. М: Издательство Юрайт, 2020. 203 с. Режим доступа: <https://urait.ru/bcode/518779>

27. Siciliano T., Terore A., Micocci G., Serra A., Manno D., Filippo E. WO₃ gas sensors prepared by thermal oxidization of tungsten. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008;133(1): 321–326. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.02.028>

28. Vallejos S., Khatko V., Calderer J., ... Correig X. Micro-machined WO₃-based sensors selective to oxidizing gases. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008;132(1): 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.01.044>

29. Zhang C., Boudiba A., Navio C., ... Debliquy M. Highly sensitive hydrogen sensors based on co-sputtered platinum-activated tungsten oxide films. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;36(1): 1107–1114. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.10.011>

30. Yakovlev P. V., Shaposhnik A. V., Voishchev V. S., Kotov V. V., Ryabtsev S. V. Determination of gases using polymer-coated semiconductor sensors. *Journal of Analytical Chemistry*. 2002;57(3): 276–279. <https://doi.org/10.1023/A:1014412919822>

31. Shaposhnik A. V., Moskalev P. V., Zviagin A. A., ... Vasiliev A. A. Selective determination of hydrogen sulfide using SnO₂-Ag sensor working in non-stationary temperature regime. *Chemosensors*. 2021;9(8): 203. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9080203>

32. Шапошник А. В., Звягин А. А., Васильев А. А. и др. Определение оптимальных температурных режимов работы полупроводниковых сенсоров. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008;8(3): 501–506. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11928774>

33. Shaposhnik A., Moskalev P., Sizask E., Ryabtsev S., Vasiliev A. Selective detection of hydrogen sulfide and methane by a single MOX-sensor. *Sensors (Switzerland)*. 2019;19(5): 1135. <https://doi.org/10.3390/s19051135>

Информация об авторах

Шапошник Алексей Владимирович, д. х. н., профессор кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1214-2730>
a.v.shaposhnik@gmail.com

Звягин Алексей Алексеевич, к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9299-6639>
a.a.zviagin@rambler.ru

Рябцев Станислав Викторович, д. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7635-8162>
ryabtsev@niif.vsu.ru

Дьяконова Ольга Вячеславовна, к. х. н., Воронежский государственный аграрный университет (Воронеж, Российская Федерация).

dyakol@yandex.ru

Высоцкая Елена Анатольевна, д. б. н., декан факультета технологии и товароведения Воронежский государственный аграрный университет (Воронеж, Российская Федерация).

murka1979@mail.ru

Поступила в редакцию 03.06.2023; одобрена после рецензирования 03.09.2023; принята к публикации 15.09.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.

А. В. Ша
Звягин¹
Дьяконо



Краткие сообщения

Краткое сообщение

УДК 66.081.6; 544.6.076.242

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12044>**Влияние размера частиц сульфокатионообменной смолы на физико-химические свойства и морфологию поверхности гетерогенной мембраны МК-40**

С. В. Добрыдень, Э. М. Акберова, Д. Р. Мамонов, Я. Р. Беспалова, В. И. Васильева✉

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

Изучены физико-химические свойства и морфология поверхности гетерогенных мембран МК-40 с заданным размером частиц сульфокатионообменной смолы в диапазонах < 20, 32–40 и 56–71 мкм при соотношении смолы и полиэтилена 65:35. Экспериментальные мембраны изготовлены на предприятии ООО «ИП «Щекиноазот» (Россия). Сравнительный анализ характеристик мембран показал, что основные физико-химические свойства изменяются согласованно с изменением параметров поверхности. С ростом размера частиц ионообменной смолы влагосодержание и толщина мембран падают соответственно с уменьшением поверхностной макропористости. При этом обменная емкость мембран не зависит от размера частиц ионообменной смолы.

Количественный анализ РЭМ-изображений мембран в набухшем состоянии выявил ряд особенностей морфологии их поверхности. Во-первых, установлено наличие мелких с радиусом $R < 10$ мкм и отсутствие крупных ($R > 20$ мкм) ионообменников для мембран с размером частиц смолы в диапазоне 56–71 мкм. Во-вторых, выявлено уменьшение доли ионообменника на 14 % и средневзвешенного радиуса частиц ионообменной смолы на 15 % с увеличением заданных при производстве размеров ионообменника. В-третьих, обнаружено уменьшение поверхностной макропористости на 7 %, но увеличение размера макропор более, чем на 20 % с ростом размера частиц смолы. Для объяснения выявленных особенностей морфологии поверхности гетерогенных мембран МК-40 с разным размером частиц сульфокатионообменной смолы необходимо проведение исследований структуры их внутренней фазы.

Ключевые слова: гетерогенная катионообменная мембрана, размер частиц ионообменной смолы, морфология поверхности, физико-химические свойства

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>

Микрофотографии поверхности мембран получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>

Для цитирования: Добрыдень С. В., Акберова Э. М., Мамонов Д. Р., Беспалова Я. Р., Васильева В. И. Влияние размера частиц сульфокатионообменной смолы на физико-химические свойства и морфологию поверхности гетерогенной мембраны МК-40. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 356–361. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12044>

For citation: Dobryden S. V., Akberova E. M., Mamonov D. R., Bespalova Ya. R., Vasil'eva V. I. Influence of the particle size of sulfonated cation exchange resin on the physicochemical properties and surface morphology of МК-40 heterogeneous membranes. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 356–361. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12044>

✉ Васильева Вера Ивановна, e-mail: viv155@mail.ru

© Добрыдень С. В., Акберова Э. М., Мамонов Д. Р., Беспалова Я. Р., Васильева В. И., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время академические исследователи и практики сосредоточены на разработке специализированных мембранных продуктов, наиболее подходящих для удовлетворения конкретных технологических требований, таких как низкое электрическое сопротивление мембраны [1], специфическая селективность [2], химическая и термическая стабильность [3] и/или устойчивость к осадкообразованию [4]. Изготовление новых или модификация известных коммерческих мембран для конкретных целей представляет собой сложную междисциплинарную задачу, поскольку параметры, определяющие их свойства, часто действуют в противоположных направлениях. Например, высокая концентрация фиксированных ионов в матрице мембраны приводит к низкому электрическому сопротивлению, но вызывает высокую степень набухания в сочетании с плохой механической стабильностью [1, 5]. К тому же, неотъемлемой трудностью для изготовления гетерогенных мембран, обладающих оптимальным сочетанием механической прочности и электрохимических свойств, является необходимость наличия двух непрерывных фаз – ионообменной и инертной. Эффективный контакт между ионообменными частицами необходим для создания непрерывных путей для транспорта ионов, а для обеспечения механической прочности – сплошной слой связующего материала [6]. При этом при деформации инертного связующего и частиц ионообменной смолы при набухании формируются заполненные раствором каналы, соединяющие ионообменники. Для достижения высокой механической прочности ионообменные мембраны армируют тканями из таких полимеров, как капрон и полиэстер (лавсан). Такое строение приводит к существенным различиям физико-химических свойств поверхности и объема мембран в микрометровом масштабе. Наличие проводящих (фаза ионообменника) и непроводящих (инертное связующее) участков, а также армирующей ткани способствует развитию электрической и геометрической неоднородности на поверхности, что способствует развитию в электромембранных системах электроконвекции – основного механизма сверхпределной проводимости мембран [7, 8].

Целью работы является изучение влияния размера частиц сульфокатионообменной смолы на физико-химические свойства и структурные характеристики поверхности гетерогенной мембраны МК-40.

2. Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись экспериментальные образцы гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 с заданным размером частиц ионообменной смолы в диапазоне: < 20, 32–40 и 56–71 мкм, изготовленные на известном российском предприятии ООО «ИП «Щекиноазот». Мембрана МК-40 представляет собой полимерную композицию из сильнокислотного катионообменника КУ-2-8, полиэтилена низкого давления марки L461N19 и армирующей ткани – капроновой сетки «Эксцельсиор» арт. 56314. Фиксированными группами мембран МК-40 являются сульфогруппы $-SO_3^-$. Соотношение ионообменной смолы и полиэтилена в составе экспериментальных мембран МК-40 являлось традиционным и составляло 65 масс. % к 35 масс. %. Частицы ионообменной смолы определенного размера отбирали с использованием комплекса из пяти сит с диаметром ячеек 71, 32 и 20 мкм.

Физико-химические свойства исследуемых образцов определяли согласно стандартным методикам испытаний ионообменных мембран [9]. Полную обменную емкость определяли в статических условиях методом кислотно-основного титрования. Расчет полной обменной емкости Q (ммоль/г_{сух}) проводили с учетом влагосодержания W . Массовую долю воды W (%) в мембранах определяли методом воздушно-тепловой сушки, толщину l (мкм) измеряли с помощью микрометра и плотность ρ (г/см³) – пикнометрическим методом.

Исследования морфологии поверхности мембран проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с применением микроскопа марки JSM-6510 LV (Япония). Так как рабочее состояние ионообменных мембран является набухшим, то исследование проводили в низковакуумном режиме с использованием отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Этот режим РЭМ не требует предварительного высушивания образца и напыления на его поверхность токопроводящего слоя [10]. Количественная оценка доли ионообменного материала (S , %) и пористости (P , %) на поверхности мембран проводилась с помощью авторского программного комплекса [11]. Под понятием «пора» понималось пространство между ионообменником и инертным связующим (полиэтиленом). С учетом «размерного эффекта» неоднородной поверхности гетерогенных мембран для одновременного определения доли, а также радиуса частиц ионообмен-

ной смолы (R , мкм) и макропор (r , мкм) в качестве оптимальной величины кратности увеличения изображения поверхности была выбрана величина 500 [5].

3. Результаты и обсуждение

Сравнение свойств экспериментальных мембран МК-40 с разным размером частиц ионообменной смолы выявило влияние размеров частиц ионообменника на их физико-химические и структурные свойства (табл. 1).

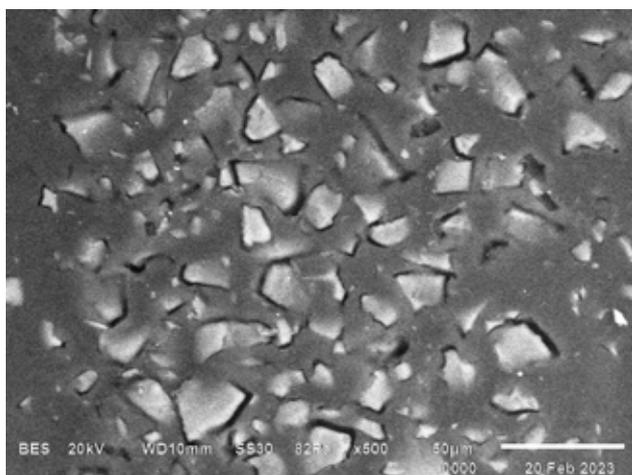
Структура поверхности исследуемых гетерогенных катионообменных мембран является неоднородной (рис. 1). Визуализируются светлые участки проводящей поверхности (частицы ионообменника) и темные участки инертного полиэтилена (непроводящая поверхность). Сравнение электронных микрофотографий поверхности мембран с минимальным и максимальным размером частиц ионообменной смолы показало, что с ростом размера частиц доля ионообменника S на поверхности мембран в набухшем состоянии уменьшается на 14 % (табл. 1). Количественный анализ размеров частиц ионообменной смолы на поверхности выявил раз-

ницу величин средневзвешенного радиуса чуть более 15 %.

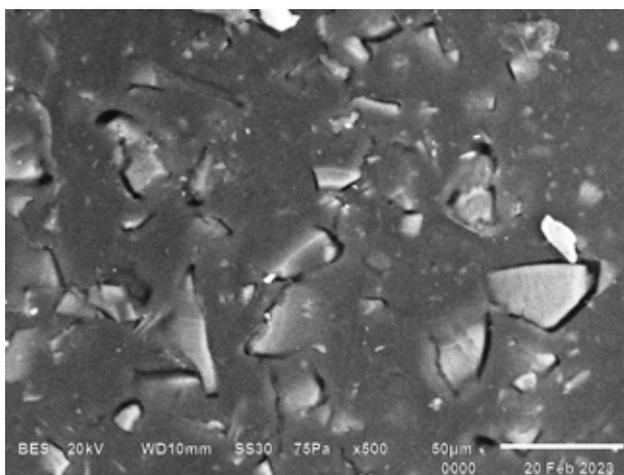
Гистограммы распределения доли частиц смолы разного радиуса S_R от общей площади фазы ионообменника S_0 на поверхности экспериментальных мембран МК-40 представлены на рис. 2. Для мембраны МК-40 с минимальным заданным размером частиц ионообменной смолы максимальную долю (85 %) составляют частицы с радиусом в диапазоне от 1 до 10 мкм, 14 % составляют частицы с радиусом 11–13 мкм, остальную часть составляют частицы смолы с $R < 1$ мкм. Для мембраны с максимальным заданным при изготовлении размером частиц ионообменной смолы (от 56 до 71 мкм) установлено, что частицы крупного размера отсутствуют на поверхности. Частицы с радиусом в диапазонах от 1 до 10 мкм и от 11 до 16 мкм составляют 70 и 28 % от общей площади ионообменной фазы, соответственно. С увеличением размера частиц ионообменной смолы выявлена тенденция уменьшения поверхностной макропористости P (табл. 1) на 7 %. При этом величина средневзвешенного радиуса макропор увеличивается более, чем на 20 %. Гистограммы распределения доли ма-

Таблица 1. Физико-химические свойства и структурные характеристики поверхности мембран МК-40 с разным размером частиц ионообменной смолы

Размер частиц ионообменной смолы, мкм	Q , ммоль/г _{сух}	W , %	ρ , г/см ³	l , мкм	S , %	P , %	R , мкм	r , мкм
<20	2.54±0.02	40.4±0.6	1.10±0.06	566±7	21±1	4.7±0.8	2.6±0.3	1.8±0.3
32–40	2.49±0.02	37.7±0.9	1.06±0.07	554±7	18±4	3.8±0.9	2.7±0.2	1.8±0.1
56–71	2.54±0.03	35.7±0.6	1.03±0.07	492±6	18±2	4.4±1.7	2.2±0.3	2.2±0.2



а



б

Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности сульфокатионообменных мембран МК-40 при увеличении 500. Размер частиц ионообменной смолы < 20 мкм (а), 56-71 мкм (б)

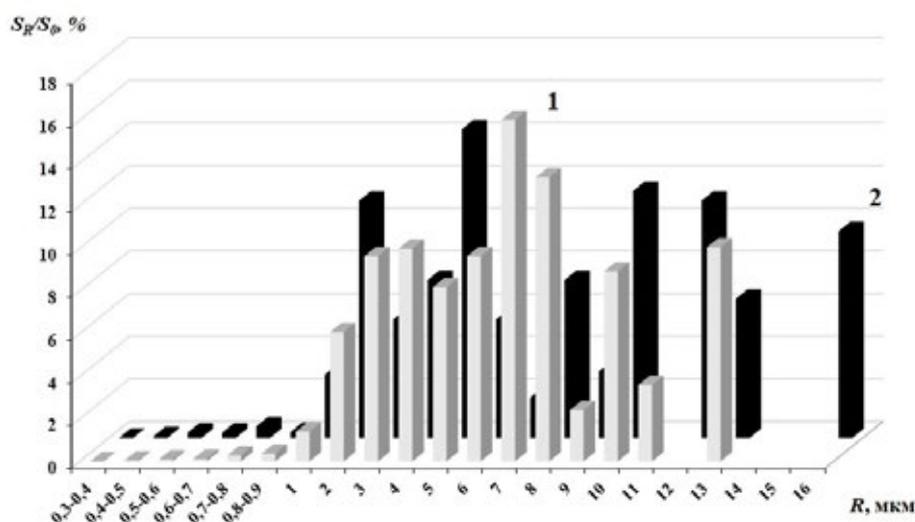


Рис. 2. Доли частиц смолы S_R разных радиусов R от общей площади ионообменной фазы S_0 на поверхности мембраны МК-40 с размером частиц ионообменной смолы < 20 мкм (1) и 56-71 мкм (2)

кропор по радиусам на поверхности экспериментальных образцов мембраны МК-40 в набухом состоянии представлены на рис. 3. Для мембраны с заданным размером частиц смолы 56–71 мкм установлен более широкий интервал варьирования размеров пор, который для набухших образцов составляет 0.5–8 мкм. При этом доля макропор в диапазоне $1 < r < 5$ мкм и более 7 мкм составляет 80 и 19 %, соответственно. Для мембраны МК-40 с минимальным размером частиц смолы максимальная величина доли макропор (97 %) соответствует размерам в диапазоне $1 < r < 5$ мкм, макропоры с $r > 5$ мкм отсутствуют.

Полученные физико-химические характеристики объектов исследования представлены в табл. 1. С увеличением размеров частиц ионообменной смолы полная обменная емкость не изменяется, а влагосодержание, плотность и толщина уменьшаются на 12, 6 и 15 % соответственно. Изменение основных физико-химических свойств исследуемых мембран с ростом размеров частиц ионообменной смолы соответствует изменению структурных характеристик их поверхности. Влагосодержание (W) и толщина (l) мембран падают с уменьшением их поверхностной макропористости при увеличении размеров

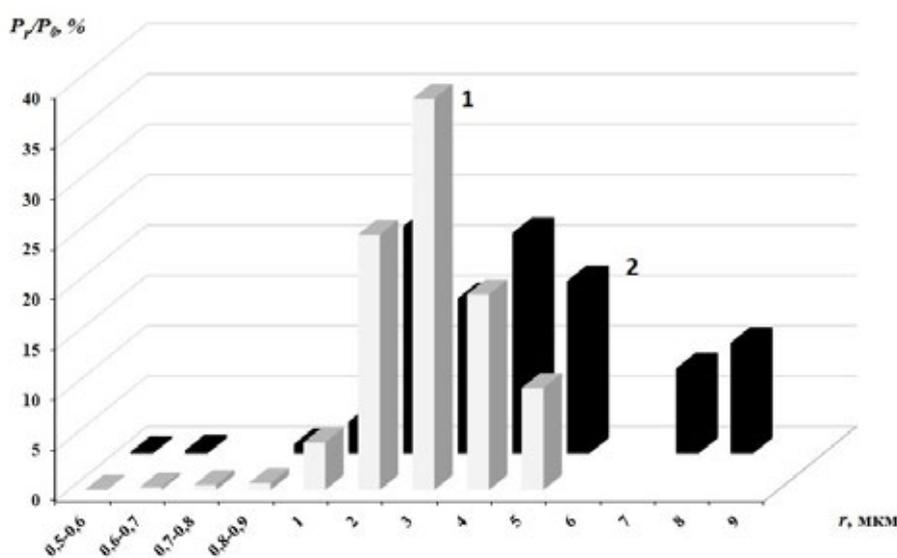


Рис. 3. Доли макропор P_r разного радиуса r от их общей площади P_0 на поверхности мембраны МК-40 с размером частиц ионообменной смолы < 20 мкм (1) и 56-71 мкм (2)

частиц ионообменника. Однако, при этом установлено несогласованное уменьшение плотности мембран на 6 %. Обычно изменение плотности и пористости материалов имеет антибатный характер. Обменная емкость (Q) мембран практически не зависит от размера частиц ионообменной смолы из-за одинакового ее содержания по массе в расчете на сухой образец.

Ранее [5] при исследовании сульфокатионообменных мембран Ralex ("MEGA" a.s., Чехия) нами был установлен факт увеличения доли и размеров пор на поверхности при увеличении размера частиц ионообменной смолы в помол. В случае исследованных экспериментальных мембран МК-40 с ростом заданного размера частиц смолы макропористость падает, а размер макропор увеличивается.

4. Заключение

Изучено влияние размера частиц сульфокатионообменной смолы на физико-химические свойства и структурные характеристики поверхности гетерогенной мембраны МК-40. Изменение основных физико-химических свойств исследуемых мембран с ростом размеров частиц ионообменной смолы соответствует изменению структурных характеристик их поверхности.

Однако, сравнительный анализ экспериментальных результатов требует объяснения следующих установленных фактов: 1. уменьшение средневзвешенного радиуса участков ионообменника на поверхности мембран с увеличением заданных при производстве размеров частиц ионообменной смолы; 2. наличие мелких с радиусом $R < 10$ мкм и отсутствие крупных ($R > 20$ мкм) ионообменников в образцах мембран с размером частиц смолы 56–71 мкм; 3. симбатный характер изменения поверхностной макропористости и плотности мембран при увеличении размеров частиц ионообменника. Для более глубокого понимания и объяснения выявленных изменений морфологии поверхности и физико-химических свойств мембран необходимы дальнейшие исследования структуры их внутренней фазы.

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 от-

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

Список литературы

1. Strathmann H., Grabowski A., Eigenberger G. Ion-exchange membranes in the chemical process industry. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013;52: 10364–10379. <https://doi.org/10.1021/ie4002102>
2. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A. Selectivity of transport processes in ion-exchange membranes: Relationship with the structure and methods for its improvement. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020;21: 5517. <https://doi.org/10.3390/ijms21155517>
3. Solonchenko K., Kirichenko A., Kirichenko K. Stability of ion exchange membranes in electrodialysis. *Membranes*. 2023;13: 52. <https://doi.org/10.3390/membranes13010052>
4. Butylskii D. Y., Troitskiy V. A., Ponomar M. A., Moroz I. A., Sabbatovskiy K. G., Sharafan M. V. Efficient anion-exchange membranes with anti-scaling properties obtained by surface modification of commercial membranes using a polyquaternium-22. *Membranes*. 2022;12: 1065. <https://doi.org/10.3390/membranes12111065>
5. Akberova E. M., Vasil'eva V. I., Zabolotsky V. I., Novak L. A study of ralex membrane morphology by SEM. *Membranes*. 2019;9: 169. <https://doi.org/10.3390/membranes9120169>
6. Rubinstein I., Staude E., Kedem O. Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane. *Desalination*. 1988;69: 101–114. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(88\)80013-4](https://doi.org/10.1016/0011-9164(88)80013-4)
7. Никоненко В. В., Мареев С. А., Письменская Н. Д., Узденова А. М., Коваленко А. В., Уртепов М. Х., Пурсели Ж. Эффект электроконвекции и его использование для интенсификации массопереноса в электродиализе (обзор). *Электрохимия*. 2017;53(10): 1266–1289. <https://doi.org/10.7868/S0424857017100061>
8. Akberova E. M., Vasil'eva V. I. Effect of the resin content in cation-exchange membranes on development of electroconvection. *Electrochemistry Communications*. 2020;111: 106659. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106659>
9. Березина Н. П., Кононенко Н. А., Дворкина Г. А., Шельдешов Н. В. *Физико-химические свойства ионообменных материалов*. Краснодар: Изд-во Кубанского государственного университета; 1999. 82 с.
10. Рид С. Дж. Б. *Электронно-зондовый микроскопический анализ и растровая электронная микроскопия в геологии*. М.: Техносфера; 2008. 232 с.
11. Сирота Е. А., Кранина Н. А., Васильева В. И., Малыхин М. Д., Селеменев В. Ф. Разработка и экс-

периментальная апробация программного комплекса для определения доли ионопроводящей поверхности гетерогенных мембран по данным растровой электронной микроскопии. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2011;2: 53-59. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17111009>

Информация об авторах

Добрыдень Светлана Викторовна, магистрант 2 г/о кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0008-5393-2756>
dobryden_00@mail.ru

Акберова Эльмара Маликовна, к. х. н., ведущий инженер кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3461-7335>
elmara_09@inbox.ru

Мамонов Данила Романович, студент 4-го курса химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

mamonov_danila02@mail.ru

Беспалова Яна Романовна, студент 3-го курса химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-4002-0411>
bespalova@chem.vsu.ru

Васильева Вера Ивановна, д. х. н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2739-302X>
viv155@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2023; одобрена после рецензирования 11.12.2023; принята к публикации 15.12.2023; опубликована онлайн 25.06.2024.



Краткие сообщения

Краткое сообщение

УДК 538.975

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12071> **$1/f^2$ шум как предвестник структурных перестроек вблизи точки плавления кристаллических веществ с различным типом химической связи**Е. С. Машкина[✉]*Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация***Аннотация**

Переходные явления в окрестности точки плавления (эффект предплавления) являются фундаментальным процессом и возникают в материалах с различным типом химической связи. При $T \geq 0.8T_m$ наблюдается флуктуационное выделение тепла. Анализ флуктуационных процессов дает информацию о проходящих в системе динамических перестройках и взаимосвязях различных подсистем. Цель данной работы – исследование спектральных характеристик тепловых флуктуаций в стационарных режимах предплавления веществ с ионным, ковалентным и металлическим типом химической связи (KCl, Ge, Cu, Sb) и определение типа данного флуктуационного процесса с помощью показателя Херста.

Спектральные характеристики тепловых флуктуаций в стационарных режимах предплавления KCl, Ge, Cu, Sb при $T \sim 0.9T_m$ определялись методом вейвлет-анализа. Данный метод позволяет анализировать поведение сложных систем в критических точках с целью выявления в них определенных корреляций и тенденций развития.

Исследования показали, что в области предплавления частотный спектр тепловых флуктуаций представляет собой шум $1/f^2$ или нелинейный броуновский шум, который является предвестником структурных перестроек при фазовых переходах. Тип флуктуационных процессов в области предплавления KCl, Ge, Cu, Sb определен на основе показателя Херста (H). Показано, что в стационарных режимах предплавления $H > 0.5$. Следовательно, динамика процесса в прошлом, имеющая определенную тенденцию, с большой долей вероятности продолжится в том же направлении. Однако с уменьшением энергии химической связи $H \rightarrow 0.5$, что свидетельствует о снижении устойчивости системы и вероятной смене тенденции развития структурных перестроек в переходной области предплавления.

Таким образом, вблизи точки плавления возникают неустойчивые динамические состояния, являющиеся прекурсором структурных изменений в системе, которые имеют определенные тенденции развития. Это должно учитываться при расчете устойчивости и надежности материалов и систем.

Ключевые слова: предплавление, флуктуации, вейвлет-анализ, $1/f^2$ шум, показатель Херста, структурные перестройки

Для цитирования: Машкина Е. С. $1/f^2$ шум как предвестник структурных перестроек вблизи точки плавления кристаллических веществ с различным типом химической связи. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 362–366. <https://doi.org/> <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12071>

For citation: Mashkina E. S. $1/f^2$ noise as a precursor of structural reconstructions near the melting point of crystalline materials with different types of chemical bonds. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 362–366. <https://doi.org/> <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12071>

✉ Машкина Екатерина Сергеевна, e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

© Машкина Е. С., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Существует большое количество данных по наблюдению 1/f^β-шума в различных сложных системах [1–3]. Возникновение флуктуаций в переходной области при фазовых переходах I рода представляют в этом отношении особенный интерес, поскольку такой шум, в отличие от равномерного распределения, предопределяет возникновение определенных корреляций, связанных с возникновением пространственного или временного упорядочения, аналогичного фазовому переходу. Флуктуационные прекурсоры проявляются в виде аномального поведения различных макроскопических параметров: физических, электрофизических, структурных [4, 5]. Это указывают на то, что в определенных критических точках (точках бифуркации) происходит потеря устойчивости предыдущего состояния и возникновение динамических диссипативных структур. При этом система становится чувствительной к малым изменениям начальных условий, а флуктуации начинают играть важную роль. Это явление известно как «упорядочение через флуктуации» [6]. Таким образом, флуктуационные предвестники при фазовых переходах требуют детализации степени пространственно-временных локализаций в системе и выявления новой информации о поведении системы в данных неравновесных условиях.

Целью настоящей работы является изучение спектральных характеристик тепловых флуктуаций в стационарных режимах предплавления веществ с различным типом химической связи и определение типа данного флуктуационного процесса с помощью показателя Херста.

2. Экспериментальная часть

Как было показано нами ранее при исследовании плавления материалов с ионным, ковалентным и металлическим типом химической связи методом ДТА при $T \geq 0.8T_m$ выявлены температурно-временные области существования флуктуационных фаз предплавления [7].

Эксперименты проводились на веществах с различным типом химической связи, не имеющих фазовых превращений до и после точки плавления - KCl, Ge, Cu, Sb. Изотермические выдержки (стационарный режим) осуществлялись при температурах $T^* \sim 0.9T_m$. Время изотермической выдержки составило 35 минут. При этом флуктуационное состояние сохраняется продолжительное время с медленной релаксацией к равновесию, что характерно для диссипативных процессов.

Для спектрального анализа флуктуационных процессов и параметризации фаз предплавления веществ с различным типом химической связи в стационарных режимах использовался метод непрерывного вейвлет-преобразования [8]. Спектральный анализ флуктуационных сигналов проводился в программной среде MatLab с базисной функцией Symlet8.

3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим влияние химической связи на спектральные характеристики тепловых флуктуаций в области предплавления KCl, Ge, Cu и Sb. Для получения информации о закономерностях эволюции динамических переходных состояний при плавлении наибольший интерес представляют тепловые флуктуации в стационарных режимах, поскольку в данных режимах предплавления проявляется долговременная последовательность коррелированных флуктуационных всплесков, продуцирующих нелинейный броуновский шум. При этом такие спектральные параметры как коэффициент самоподобия (β) и интенсивность тепловых флуктуаций несут информацию о динамике образования переходных фаз.

В качестве примера рассмотрим картину вейвлет-коэффициентов $W(a,b)$ эффекта предплавления Cu в стационарном режиме при $T^* = 1221.8$ К (рис. 1). На данной картине на разных масштабах проявляется иерархическая самоподобная структура локальных экстремумов. Ветвления на картине локальных экстремумов отвечают перемасштабированию флуктуаций и переходу на другой уровень процесса. В целом такая картина вейвлет-преобразования тепловых флуктуаций в KCl, Ge и Sb, также как и для Cu, характерна для сигналов нелинейного броуновского шума или шума типа 1/f^β, что свидетельствует о наличии корреляций в переходных областях предплавления [9]. Это также подтверждается статистическим, корреляционным и Фурье-анализом, проведенным в работе [10], показывающими, что флуктуационные процессы в области предплавления являются случайными процессами с нормально распределенными коррелированными приращениями.

Значения показателя спектра β тепловых флуктуаций переходных процессов при плавлении KCl, Ge, Cu и Sb при изотермической выдержке приведены в табл. 1. Коэффициент самоподобия $\beta \sim 2$ свидетельствует о единой физической природе диссипативных процессов в переходной области при плавлении и указывает

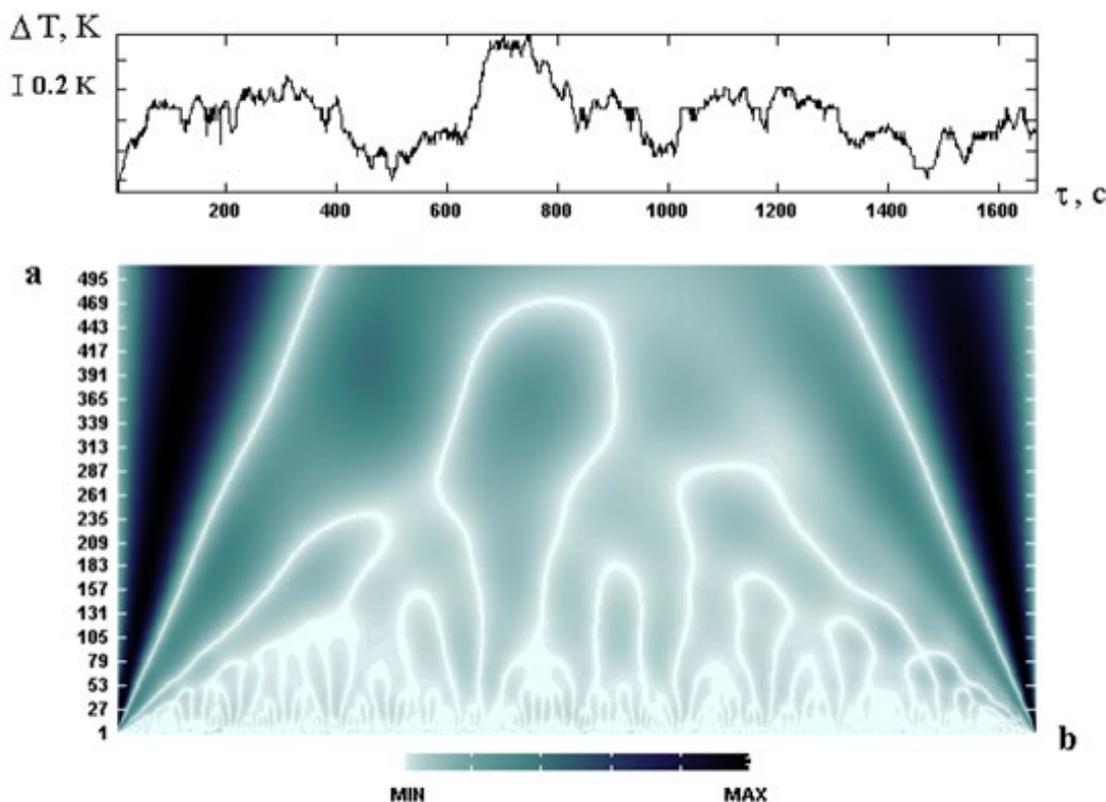


Рис. 1. Кривая ДТА и вейвлет-преобразование флуктуационного процесса предплавления Cu ($T^* = 1221.8$ K)

Таблица 1. Параметры переходных процессов предплавления KCl, Ge, Cu, Sb в стационарном режиме и энергия химической связи

	T^* , K	β	H	ΔE , кДж/моль
KCl	940	2.1	0.58	423.2
Ge	1180	2.2	0.56	327.6
Cu	1220	2	0.55	306.7
Sb	814	2.1	0.52	165.8

на универсальность флуктуационного характера переходных процессов предплавления кристаллических веществ с различным типом химической связи. Это косвенно отражает возникновение структурных перестроек в веществе, находящимся в фазе предплавления.

Энергетический спектр $E_w(a)$ тепловых флуктуаций переходных процессов предплавления KCl, Ge, Cu и Sb в стационарных режимах представлен на рис. 2. Анализ энергетического спектра показал, что с уменьшением энергии химической связи от KCl к Sb происходит понижение интенсивности флуктуационного процесса в предпереходной области. Изменение интенсивности тепловых флуктуаций отражает раз-

личную степень коррелированности в системе. Так, низкое значение энергии химической связи (ΔE) Sb приводит, по всей видимости, к возникновению длинновременных корреляционных связей в динамической системе. В то время как для KCl, имеющего наибольшую из рассмотренной группы веществ энергию химической связи, характерно возникновение короткоживущих корреляционных состояний.

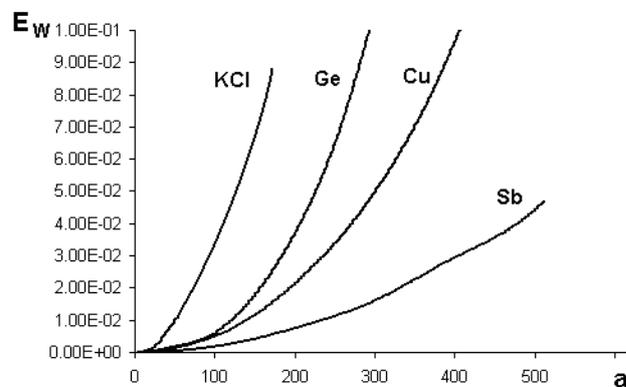


Рис. 2. Энергетические спектры тепловых флуктуаций в фазе предплавления KCl, Ge, Cu, Sb в стационарном режиме

Оценка показателя Херста позволила выявить во флуктуационном процессе в области предплавления определенные скрытые закономерности или так называемые тренды. При значении $H > 0.5$ с большой долей вероятности можно сказать, что определенное направление тенденции преобразования системы в прошлом продолжится в том же направлении. Если $H < 0.5$, то тенденция направленности процесса изменится, а при $H = 0.5$ сложно определить направление тренда [11, 12]. Вычисление показателя Херста производилось на основе RS-анализа.

Для всех типов изучаемых веществ параметр Херста $H > 0.5$ (табл. 1). В нашем случае значение $H > 0.5$ указывает на возникновение корреляций в системе по типу персистентности, когда тенденция изменения характера процесса сохраняется. Однако уменьшение энергии химической связи приводит к уменьшению устойчивости системы и приближению к неопределенности. Это коррелирует с изменением интенсивности флуктуационного процесса в области предплавления в ряду KCl, Ge, Cu, Sb.

4. Заключение

Не зависимо от типа и энергии химической связи картина вейвлет-преобразования тепловых флуктуаций предплавления Ge, Sb и Cu в стационарном режиме для сигналов шума типа 1/f² (нелинейный броуновский шум). Таким образом, можно констатировать идентичность энергетической картины процессов, происходящих при неравновесных фазовых переходах в веществах с ионным, ковалентным и металлическим типом химической связи.

При уменьшении энергии химической связи в ряду от KCl к Sb интенсивность флуктуационного процесса в фазе предплавления снижается, что свидетельствует об определяющем влиянии энергии химической связи на характер образования и флуктуационные параметры переходных процессов предплавления различных кристаллических веществ.

Оценка степени хаотичности флуктуационных процессов с помощью стохастического параметра – показателя Херста (H) показала, что определенный тренд структурных перестроек в прошлом, по всей вероятности, не изменится. Следовательно, анализ спектральных характеристик флуктуационных процессов вблизи точки плавления может дать информацию не только о состоянии системы, но и быть основой методик прогноза ее эволюции.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Жигальский Г. П. *Флуктуации и шумы в электронных твердотельных приборах*. М.: Физматлит; 2012. 512 с.
2. Геращенко О. В., Матвеев В. А., Плешанов Н. К., Байрамуков В. Ю. Электрическое сопротивление и 1/f-флуктуации в тонких пленках титана. *Физика твердого тела*. 2014;56(7): 1386–1390. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/26940>
3. Павлов А. Н., Павлова О. Н., Короновский А. А. (мл.) Модифицированный метод флуктуационного анализа нестационарных процессов. *Письма в ЖТФ*. 2020;46(6): 47–50. Режим доступа: <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.06.49166.18136>
4. Шибков А. А., Гасанов М. Ф., Золотов А. Е., ... Кочегаров С. С. Электрохимическая эмиссия при деформировании и разрушении алюминий-магниевого сплава в водной среде. *ЖТФ*. 2020;90(1): 85–93. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.01.48666.151-19>
5. Копосов Г. Д., Бардюг Д. Ю. Анализ предплавления льда во влагосодержащих дисперсных средах. *Письма ЖТФ*. 2007;33(14): 80–86. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/13605>
6. Малинецкий Г. Г., Потапов А. Б. *Нелинейная динамика и хаос: Основные понятия*. М.: УРСС; 2018. 240 с.
7. Bityutskaya L. A., Mashkina E. S. System of thermodynamic parameters of the transient processes under melting of crystalline substances. *Phase Transition*. 2000;71: 317–330. <https://doi.org/10.1080/01411590008209312>
8. Смоленцев Н. К. *Основы теории вейвлетов. Вейвлеты в MATLAB*. М.: ДМК Пресс; 2014. 628 с.
9. Машкина Е. С. Спектральный анализ тепловых флуктуаций в переходных областях предплавления KI. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(2): 238–244. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2837>
10. Битюцкая Л. А., Селезнев Г. Д. Тепловой фликкер-шум в диссипативных процессах предплавления. *Физика твердого тела*. 1999;41(9): 1679–1682. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/35546>
11. Алфёрова Е. А., Лычагин Д. В. Связь показателя Хёрста и эффективности самоорганизации деформируемой системы. *Журнал технической*

физики. 2018;88(4): 555–560. <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.04.45723.2416>

12. Чен Б. Б., Имашев С. А. Оценка параметра Херста по наклону энергетического спектра на основе вейвлет-преобразования. *Вестник КРСУ*. 2007;7(8): 65–75. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13519890>

Информация об авторе

Машкина Екатерина Сергеевна – к. ф.-м. н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9911-5208>
me22-1@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024; одобрена после рецензирования 18.04.2024; принята к публикации 15.05.2024; опубликована онлайн 25.06.2024.



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Аннотации на английском языке

Review

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11933>

Stabilization of food emulsion by polysaccharides and protein-polysaccharide complexes: a short review

M. S. Lavlinskaya¹, A. V. Sorokin¹, M. G. Holyavka^{1,2,3}, Yu. F. Zuev³, V. G. Artyukhov¹

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Sevastopol State University,

33 Studencheskaya str., Sevastopol 299053, Russian Federation

³Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, Federal Research Center

"Kazan Research Center of Russian Academy of Science"

2/31 Lobachevskiy str., Kazan 420111, Russian Federation

Abstract

Emulsions are heterogeneous systems consisting of two immiscible liquids, widely used in the food industry as the basis for some products (mayonnaise, sauces, etc.) and components for the production of functional food products containing systems for targeted delivery of biologically active substances (vitamins, nutraceuticals, flavonoids, etc.). From a thermodynamic point of view, emulsions are unstable systems with excessive surface energy; therefore, they are characterized by rapid destruction through phase separation. For the solution to this problem, emulsifiers are used, amphiphilic molecules of various natures that reduce surface tension, i.e., possess surface activity. However, most of these stabilizers are synthetic and toxic products, which significantly limits their use in the food industry. Natural biopolymers, such as polysaccharides and proteins, as well as their complexes, are amphiphilic macromolecules that combine both polar and hydrophobic fragments, have surface-active properties, low toxicity and excellent biocompatibility, thus they can be considered as promising stabilizers for food emulsions. A special place among polysaccharides is occupied by chitosans and alginates, which, in addition to other advantages mentioned above, are accessible and cheap materials.

The purpose of this work was a brief overview of the prospects for using chitosan, sodium alginate and protein-polysaccharide complexes as stabilizers for emulsions and foams for food application. The article discusses the possibility of using chitosan, sodium alginate, propylene glycol alginate, as well as various protein-polysaccharide complexes as stabilizers for heterogeneous food systems, foams and emulsions, which are the basis of many food products. In addition, special attention is paid to the prospects for the introduction of polysaccharide-based emulsifiers into industrial production and the problems that must be solved for the successful development of emulsions stabilized by biopolymers, which are the basis for the creation of food products, are discussed.

Keywords: Chitosan, Sodium Alginate, Protein-Polysaccharide Complexes, Food Emulsion, Stabilization

Funding: The work was funded by Russian Science Foundation, project No. 23-64-10020.

For citation: Lavlinskaya M. S., Sorokin A. V., Holyavka M. G., Zuev Yu. F., Artyukhov V. G. Stabilization of food emulsion by polysaccharides and protein-polysaccharide complexes: a short review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 187–196. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11933>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11934>

Physicochemical study of phase formation in the Sb_2S_3 - Cr_2Te_3 system

I. I. Aliyev^{1,2}, E. I. Mamedov², F. V. Yusubov², L.F. Masieva² Kh. M. Gashimov³

¹Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry n. a. M. Nagiyev

113 H. Javid av., Baku Az 1143, Azerbaijan

²Azerbaijan Technical University

116 H. Javid av., Baku Az 1146, Azerbaijan

³Azerbaijan State University of Economics

6 Istiglaliyat str., Baku Az 1001, Azerbaijan

Abstract

Chromium chalcogenides and systems based on them have not been sufficiently studied. Chromium chalcogenide compounds Cr_2X_3 ($X = S, Se, Te$), new phases and solid solutions based on them are widely used in semiconductor technology, since these are materials with thermoelectric and magnetic properties. The purpose of this study was the investigation of chemical interactions in the Sb_2S_3 - Cr_2Te_3 system, the construction of a phase diagram, and the search for new phases and solid solutions.

Using the methods of physicochemical analysis (differential thermal, X-ray phase, microstructural analysis, as well as density and microhardness measurements), the chemical interaction in the Sb_2S_3 - Cr_2Te_3 system was studied and its phase diagram was constructed. The phase diagram of the system is quasi-binary and is characterized by the formation of a quaternary compound $Cr_2Sb_2S_3Te_3$.

Compound $Cr_2Sb_2S_3Te_3$ incongruently melted at 610 °C. Microstructural analysis showed that at room temperature solid solutions based on Sb_2S_3 were formed in the system, which reached up to 5 mol. % Cr_2Te_3 , and based on Cr_2Te_3 up to – 8 mol. % Sb_2S_3 . The Sb_2S_3 - Cr_2Te_3 eutectic formed in the Sb system contains 20 mol. % Cr_2Te_3 and has a melting point of 430 °C. The $Cr_2Sb_2S_3Te_3$ compound crystallizes in a tetragonal system with the unit cell parameters: $a = 10.03$; $c = 16.67$ Å, $z = 7$, $\rho_{\text{расч.}} = 5.72$ g/cm³, $\rho_{\text{X-ray}} = 5.765$ g/cm³.



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Keywords: System, Phase, Solid solution, Eutectic, Syngony

For citation: Aliyev I. I., Mamedov E. I., Yusubov F. V., Masieva L. F., Gashimov Kh. M. Physicochemical study of phase formation in the $Sb_2S_3-Cr_2Te_3$ system. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 197–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11934>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11935>

Study of the processes of formation of the structure and strength gain of nanomodified cement systems during long-term hardening

O. V. Artamonova, M. A. Shvedova 

Voronezh State Technical University,

20 letiya Oktyabrya str., 84, Voronezh 394006, Russian Federation

Abstract

The study investigated the influence of nanoscale admixtures on the structure formation and strength characteristics of cement systems during their hardening with a duration of up to ten years. The study of the processes of structure formation of modified cement systems showed that there is a significant acceleration of the process of cement hydration during the early period of hardening, despite the decrease in water content. It was established that phase transformations and changes in phase composition in all systems were observed throughout the entire studied hardening period. At the same time, in the later stages of hardening, the appearance of stable hydrate new formations (xonotlite, afwillite, ettringite), capable of creating a lower-dimensional, dense and homogeneous structure of nanomodified cement stone was observed. This provides nanomodified cement systems with high compressive strength values (R_{com}) both during the early and long stages of hardening. At the same time, the highest strength indicators throughout the entire study period ($R_{com} = 85$ MPa, with a hardening duration of 28 days and $R_{com} = 157$ MPa, with a hardening duration of 10 years) was characteristic for the cement system modified with a complex nanoscale admixture based on SiO_2 particles.

Keywords: Cement systems, SiO_2 nanoparticles, Carbon nanotubes, Structure formation, Long-term hardening, Compressive strength

Acknowledgements: The experimental studies were carried out using the facilities of the Professor Borisov Centre for Collective Use, Voronezh State Technical University which is partly supported by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation, Project No. 075 – 15 – 2021 – 662.

For citation: Artamonova O. V., Shvedova M. A. Study of the processes of formation of the structure and strength gain of nanomodified cement systems during long-term hardening. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 204–212. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11935>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12082>

Photoelectrochemical activity of oxide films on silver-palladium alloys in an alkaline solution

I. A. Belyanskaya, M. Yu. Bocharnikova, M. M. Murtazin, S. N. Grushevskaya , **O. A. Kozaderov, A. V. Vvedensky**

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The continuously increasing energy needs of humanity are causing a number of serious environmental problems. One of the methods for the solution of such problems is the photocatalytic or photoelectrochemical production of a fairly environmentally friendly fuel - hydrogen gas. The studies in this field are mainly associated with the search for semiconductor material that is most suitable for photocatalysis. Oxides of some metals, including silver, can be used as such a material. The photocatalytic or photoelectrochemical activity of the oxide is determined by the features of its electronic structure and can increase significantly when combined with another oxide. Therefore, anodic oxidation of binary alloys is considered as an accessible and, most importantly, controlled method for combining oxides of various metals. The aim of this study was to reveal the role of alloying of silver with palladium in the photoelectrochemical activity of oxide films anodically formed in deaerated 0.1 M KOH.

The anodic formation of oxide films was carried out by the potentiodynamic method in an alkaline medium on silver and its alloys with palladium, the concentration of which ranged from 5 to 30 at. %. Photoelectrochemical activity was assessed by the magnitude of the photocurrent generated in the oxide film directly during its formation and subsequent reduction. The photocurrent was measured in a pulsed lighting mode of the electrode surface with a quasimonochromatic LED with a wavelength of 470 nm.

A positive photocurrent was recorded on all studied samples, which indicates the predominance of donor structural defects in the forming oxide film. With an increase in the concentration of palladium in the alloy, the range of potentials of photoelectrochemical activity of formed anodically oxide films expanded. The maximum photocurrent achieved during the anodic potentiodynamic formation of the oxide film was higher, the lower the palladium concentration was. During the cathodic potentiodynamic reduction of the formed oxide films, it was possible to record even higher values of photocurrents than during their anodic formation. The highest photoelectrochemical activity, characterized by a photocurrent density of $2.89 \mu A/cm^2$ and incidental proton-to-electron conversion efficiency of 7.6%, was observed in the oxide film anodically formed on silver by the time the potential reached 0.6 V. Comparable values of the photocurrent and quantum efficiency ($2.12 \mu A/cm^2$ and 5.6%) were recorded in the oxide film on the alloy with a palladium concentration of 10 at. % during its potentiodynamic reduction.

Keywords: Silver-palladium alloys, Anodic oxide formation, Photoelectrochemical activity, Photocurrent, Cyclic voltammetry

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 2022–2024, project No. FZGU-2022-0003.

Acknowledgements: The authors are grateful to the Centre for collective use of scientific equipment of Voronezh State University – Agapov B. L. for performing energy-dispersive microanalysis and Kannykin S. V. for performing X-ray diffractometry.

For citation: Belyanskaya I. A., Bocharnikova M. Y., Murtazin M. M., Grushevskaya S. N., Kozaderov O. A., Vvedenskii A. V. Photoelectrochemical activity of oxide films on silver-palladium alloys in alkaline solution. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 213–224. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12082>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11936>**High-temperature gallium sesquisulfides and a fragment of the T - x diagram of the Ga – S system with these phases**N. Yu. Brezhnev¹, M. V. Dorokhin², A. Yu. Zavrzhnov^{1,✉}, N. A. Kolyshkin³, I. N. Nekrylov¹, V. N. Trushin²¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Physical-Technical Research Institute of UNN (PTRI),

23 Gagarin avenue, BLDG, Nizhny Novgorod 603950, Russian Federation

³National Research Center “Kurchatov Institute”,

1 Acad. Kurchatov pl., Moscow 123098, Russian Federation

Abstract

It is known that phases with disordered stoichiometric vacancies are promising candidates for new materials with outstanding thermoelectric, radiation-resistant, catalytic, and other properties, which can be explained by a large concentration of the so-called stoichiometric vacancies, caused by the fact that their stoichiometry does not correspond to the structural type. It is interesting to search for such compounds in $A^{III} - B^{VI}$ semiconductor systems, whose sesquichalcogenides (Me_2Ch_3 , $Me = Ga, In$; $Ch = S, Se, Te$) are known to have both sphalerite and wurtzite structures and the share of stoichiometric vacancies in the cationic sublattice of about $1/3$. The purpose of our study was to determine or confirm the high-temperature structures of gallium sesquisulfides and determine the stability regions corresponding to the phases with these structures on refined T - x diagrams in the high temperature region ($T = 878$ °C).

Various methods of structure and thermal analysis allowed us to prove that at temperatures above 878 °C, close to the stoichiometry of Ga_2S_3 , gallium sesquisulfide has four modifications similar in terms of structure, which are connected with each other and other phases of the Ga – S system by enantiotropic transitions. The study confirmed that γ - $Ga_{2.8}S_3$ with a sphalerite-like cubic structure is formed over a narrow temperature range (878 – 922 °C). The composition of the phase was specified (59.3 mol %). The study demonstrated that at temperatures above 912 °C and a slight excess of gallium (up to ~1 mol %) as compared to the stoichiometry of Ga_2S_3 two modifications are formed: a defected wurtzite-like structure (β - Ga_2S_3 , $P6_3mc$) and its derivative phase, whose structure has a lower symmetry (α - Ga_2S_3 , $P6_1$) and reaches the stage of congruent melting (1109 ± 2 °C). The study also accounts for the existence of a distectoid transformation α - $Ga_2S_3 \leftrightarrow \beta$ - Ga_2S_3 (~1040 °C). The fourth modification with a monoclinic structure (α' - Ga_2S_3 , Cc) is stable over a temperature range from room temperature to ~1006 °C. Its composition satisfies the formula of Ga_2S_3 . The article presents a corresponding T - x diagram of the Ga – S system with the areas of existence of the said phases.

Keywords: Ga – S system, Phase diagram, Structure, Stoichiometric vacancies, Vacancy ordering, Synchrotron radiation for the structure analysis

Acknowledgements: *In situ* X-ray powder diffraction studies were performed using the equipment of the National Research Centre “Kurchatov Institute”. The authors are also grateful to A.V. Naumov, Associate Professor at the Department of General and Inorganic Chemistry of VSU, for his participation in discussions.

For citation: Brezhnev N. Y., Dorokhin M. V., Zavrzhnov A. Y., Kolyshkin N. A., Nekrylov I. N., Trushyn V. N. High-temperature gallium sesquisulfides and a fragment of the T - x diagram of the Ga – S system with these phases. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 225–237. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11936>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12070>**Deposition of lead sulfide films from “ $Pb(CH_3COO)_2 - N_2H_4CS$ ” aqueous solutions and their properties**E. A. Gannova, M. V. Grechkina, V. N. Semenov, A. N. Lukin, S. A. Ivkov, T. V. Samofalova[✉]

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The article presents the results of the study of lead sulfide films obtained by the aerosol pyrolysis of solutions of complex compounds of lead acetate and thiourea at temperatures of 300 and 400 °C. The concentration areas of existence of lead (II) hydroxo complexes were determined. We determined the domination regions of $[Pb(N_2H_4CS)_4]^{2+}$ complexes, which are precursors during the deposition of lead sulfide films.

The crystal structure, phase composition, and surface morphology of the synthesized films were studied by X-ray phase analysis and atomic force microscopy. It was found that under these deposition conditions, the crystallized PbS films have a cubic structure and are textured in the (200) crystallographic direction. When the concentration of thiourea in the initial solution increases, there is an increase in the values of the average and root-mean-square roughness, as well as the relief height difference of the synthesized samples.

PbS films obtained at a temperature of 400 °C are characterized by a denser packing of grains and a perfect surface microstructure. By optical spectrophotometry, we determined the band gap of synthesized PbS, which is from 0.41 to 0.45 eV for direct allowed transitions.

Keywords: PbS films, Aerosol pyrolysis method, Atomic force microscopy, Thiourea complex compounds, X-ray phase analysis, Transmission spectra

Acknowledgements: The crystal structure and surface morphology of the samples were studied by X-ray diffraction and atomic force microscopy using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University. URL: <https://ckp.vsu.ru>

For citation: Gannova E. A., Grechkina M. V., Semenov V. N., Lukin A. N., Ivkov S. A., Samofalova T. V. Deposition of lead sulfide films from “ $Pb(CH_3COO)_2 - N_2H_4CS$ ” aqueous solutions and their properties. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 238–246. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12070>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11937>

X-ray luminescence of $\text{Sr}_{0.925-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$ nanopowders

Yu. A. Ermakova, P. P. Fedorov, V. V. Voronov, S. Kh. Batygov, S. V. Kuznetsov[✉]

Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
38, Vavilova str., Moscow 119991, Russian Federation

Abstract

We synthesized powders of single-phase solid solutions $\text{Sr}_{0.925-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$ ($x = 0.00, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35$ and 0.40) by a precipitation technique from nitrate aqueous solutions. The lattice parameters increase linearly as the barium content increases. We recorded a significant increase in the X-ray luminescence intensity of europium at increasing barium content. Upon increasing barium content, the intensity of the luminescence of strong ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ band increases exponentially, and we observed blue and red shifts in the position of the europium luminescence bands for ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, respectively.

Keywords: Strontium fluoride, Barium fluoride, Europium, X-ray luminescence

Funding: The study was supported by Russian Science Foundation grant No. 22-13-00401, <https://rscf.ru/en/project/22-13-00401/>.

For citation: Ermakova Yu. A., Fedorov P. P., Voronov V. V., Batygov S. Kh., Kuznetsov S. V. X-ray luminescence of $\text{Sr}_{0.925-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.075}\text{F}_{2.075}$ nanopowders. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 247–252. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11937>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11938>

Coupling of anode reactions in the process of electrooxidation of glycine anion on gold

I. D. Zartsyn, A. V. Vvedensky, E. V. Bobrinskaya[✉], O. A. Kozaderov

Voronezh State University,
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Electrochemical processes involving organic substances are complex multi-stage reactions. In our opinion, it is incorrect to describe their kinetics using the principle of independent partial processes (or their individual stages) since electrode reactions can be coupled due to competition for active surface sites, due to common intermediate stages, or through an electron. In this case, the theory of coupled reactions or the graph-kinetic method should be used to provide the kinetic description of the process. In general, graph theory makes it possible to identify the relationship between the “structure” and the kinetic behavior of complex systems by means of graphical analysis. In the case of electrochemical reactions, structural elements are substances adsorbed on the metal surface and (or) a set of substances interacting in the reactions. The relationship between their concentrations can be characterized quantitatively by a transformation law, for example, the law of effective masses. Thus, a graph is a set of reacting substances and a sequence of reactions represented graphically. Graphs allow setting a system of kinetic equations and analyzing them by associating a certain behavior of the system with the structure of the corresponding graph. Under the assumption that one intermediate particle is involved in each elementary stage, the kinetic expressions will be linear, which corresponds to the first-order reaction model.

Graph-kinetic analysis of the processes within the $\text{Au}(\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O})$ system confirmed that the partial multi-stage reactions of anode oxidation of glycine and hydroxyl anions are kinetically coupled. We obtained expressions for partial currents of electrooxidation of hydroxide ions and glycine anions during the anodic process occurring on gold in an alkaline glycine-containing solution. It was shown that with an increase in the anode potential, the nature of the limiting stage of the anodic process changes.

Formal constants of rates and equilibria of electrochemical reactions involving particles of background electrolyte and glycinate ion were calculated. It was found that the rates of partial oxidation reactions of adsorbed OH particles and OH^- are significantly higher than those of organic anions (Gly^- and HCOO^-). This indicates that the kinetics of the electrooxidation processes of Gly^- in the $\text{Au}(\text{Gly}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O})$ system are determined by the kinetic features of the electrooxidation reactions of hydroxide ions.

Keywords: Graph-kinetic analysis, Coupled processes, Electrooxidation, Glycine, Voltammetry

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 2022–2024, project № FZGU-2022-0003.

For citation: Zartsyn I. D., Vvedenskii A. V., Bobrinskaya E. V., Kozaderov O. A. Coupling of anode reactions in the process of electrooxidation of glycine anion on gold. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 253–264. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11938>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11939>

Structural, optical, and photocatalytic properties of dispersions of CuS doped with Mn^{2+} and Ni^{2+}

L. N. Maskaeva^{1,2,✉}, M. A. Lysanova¹, O. A. Lipina³, V. I. Voronin⁴, E. A. Kravtsov⁴, A. V. Pozdin¹, V. F. Markov^{1,2}

¹Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
19 Mira str., Ekaterinburg 620002, Russian Federation

²Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia
22 Mira str., Ekaterinburg 620022, Russian Federation

³Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
91 Pervomaiskaya str., Ekaterinburg 620041, Russian Federation

⁴M. N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences
18 S. Kovalevskaya str., Ekaterinburg 620108, Russian Federation

Abstract

By calculating the ionic equilibria in the system $\text{CuCl}_2 (\text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}) - \text{NaCH}_3\text{COO} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$, we determined the concentration regions of the formation of copper sulfide (CuS), both undoped and doped with transition metals (Mn, Ni). Using chemical deposition on frosted glass substrates, we obtained powders and thin films of $\text{CuS}(\text{Mn})$ and $\text{CuS}(\text{Ni})$ doped with manganese or nickel with a thickness of 170–200 nm. The X-ray diffraction demonstrated that CuS based dispersions have the hexagonal covelline structure (space group $P6_3/mmc$). The band gap E_g of CuS films (2.08 eV) grows to 2.37 and 2.49 eV after doping with nickel and manganese, respectively. The study demonstrated that $\text{CuS}(\text{Ni})$ powders have optimal photocatalytic properties in the visible spectral region. The degree of photodegradation of a methylene blue organic dye increases in alkaline environments.

Keywords: Chemical bath deposition, Copper sulfide, Thin films, Powders, Doping, Manganese, Nickel, Methylene blue, Photocatalytic degradation

Funding: The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (agreement No. 075-15-2022-1118 of June 29, 2022). The optical properties were studied at the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Grant No. 124020600024-5), and the X-ray crystallography was conducted at M. N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Maskaeva L. N., Lysanova M. A., Lipina O. A., Voronin V. I., Kravtsov E. A., Pozdin A. V., Markov V. F. Structural, optical, and photocatalytic properties of dispersions of CuS doped with Mn²⁺ and Ni²⁺. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;25(2): 265–279. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11939>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12043>

Theoretical exploration of halogenated anthracene derivatives: unraveling electronic and molecular insights

K. A. Othman¹, Y. H. Azeez², R. A. Omer^{1,3}, R. O. Kareem²

¹Koya University, Faculty of Science & Health, Department of Chemistry,

Koya KOY45, Kurdistan Region – F.R., Iraq

²University of Halabja, College of Science, Department of Physics,

Halabja 46018, Iraq

³Department of Pharmacy, College of Pharmacy, Knowledge University,

Erbil 44001, Iraq

Abstract

This research article delves into the profound ramifications of halogenation on anthracene within the captivating domain of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). By employing Density Functional Theory (DFT) calculations, the study comprehensively explores the intricate interplay between halogen atoms and the molecular framework of anthracene. The entwining of halogens such as fluorine, chlorine, and bromine with aromatic rings orchestrates a symphony of changes, reshaping electronic structures, reactivity, and optical behaviors. This investigation traverses diverse analytical landscapes, encompassing molecular orbitals and Density of States analysis, UV-visibility spectra, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR), and natural bond orbital (NBO) analysis, unveiling the intricate tapestry of molecular modifications. The electronic transitions, vibrational signatures, and NMR shifts of halogenated derivatives illuminate the dynamic effects of halogenation. Moreover, the study contemplates their potential across medicinal, environmental, and optoelectronic landscapes. Ultimately, this exploration presents a comprehensive narrative that harmonizes theoretical insights with practical applications.

Keywords: PAHs, Halogenation, Electronic Properties, DFT, Energy States, Frequency Analysis

Acknowledgments: We would like to thank the heads of the chemistry departments at Koya University for their support.

For citation: Othman K. A., Azeez Y. H., Omer R. A., Kareem R. O. Theoretical exploration of halogenated anthracene derivatives: unraveling electronic and molecular insights. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 280–294. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12043>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11940>

The influence of benzoic acid moisture on the proton exchange process in lithium niobate crystals

I. V. Petukhov¹, V. I. Kichigin, A. R. Kornilitsyn, A. S. Yakimov

Perm State University,

15 ul. Bukireva, Perm 614990, Russian Federation

Abstract

The purpose of this study was the investigation of the influence of water impurities in benzoic acid, used as a source of protons during proton exchange on lithium niobate crystals, on the process of formation of proton exchange waveguides, their structure and phase composition.

To carry out the research, prism coupling method, X-ray diffraction analysis, IR absorption spectroscopy, and optical microscopy in polarized light were used. It was established that an increase in the moisture content in benzoic acid affected the optical characteristics of the waveguides and slightly increased the stress (strain) of the proton exchange layers. Subsequent annealing significantly equalized the characteristics of the waveguides.

When performing proton exchange, the moisture content of benzoic acid must be taken into account to obtain reproducible and stable performance of integrated optical devices with proton exchange waveguides.

Keywords: Lithium niobate, Proton exchange, Waveguide, Structure, Phase composition, Benzoic acid, Melt, Moisture

Funding: The study was funded by the Russian Foundation for Basic Research and the Perm Krai within the framework of scientific project No. 20-42-596001.

For citation: Petukhov I. V., Kichigin V. I., Kornilitsyn A. R., Yakimov A. S. The influence of benzoic acid moisture on the proton exchange process in lithium niobate crystals. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 295–303. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11940>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11941>

Anodic dissolution and passivation of manganese monosilicide in fluoride-containing sulfuric acid solutions

I. S. Polkovnikov¹, V. V. Panteleeva¹, A. B. Shein¹

¹Perm State University

15 ul. Bukireva, Perm 614990, Russian Federation

Abstract

The purpose of this study was to investigate the anode resistance of manganese monosilicide MnSi in fluoride-containing sulfuric acid solutions and the concentration effect of sodium fluoride on the anodic dissolution and passivation of the silicide.

The study was carried out on a single-crystal MnSi sample in 0.5 M H₂SO₄ + (0.0025–0.05) M NaF solutions. The study presents micrographs

and elemental composition of the electrode surface after anodic polarization from $E_{\text{corrosion}}$ to $E = 3.2$ V in 0.5 M H_2SO_4 and 0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.05$ M NaF solutions. A stronger etching of the electrode surface was observed in the presence of fluoride ions; elemental analysis showed an increase in the oxygen content in certain areas of the silicide surface associated with the formation of manganese and silicon oxides and their partial removal at high polarization values.

The kinetic regularities of the MnSi-electrode anodic dissolution were studied by the methods of polarization, capacitance, and impedance measurements. It was established that the addition of fluoride ions leads to weaker barrier properties of the silicon dioxide surface film, which determines the high silicide resistance in a fluoride-free medium. The order of the reaction was calculated for the MnSi anodic dissolution for NaF depending on the potential. In the region of low anodic potentials (from E_{cor} to $E \approx -0.2$ V), the reaction order ranged from 1.8 to 1.1, which was due to the high influence of silicon in the composition of the silicide and its oxidation products. With an increase in the polarization value (up to $E = 0.9$ V), the reaction order decreased to 0.5. An increase in the contribution of manganese ionization and oxidation reactions to the kinetics of the anodic dissolution of the silicide was observed. The silicide passivation in a fluoride-containing electrolyte was characterized by higher values of the dissolution current density (10^{-4} – 10^{-3} A/cm²) as compared to a fluoride-free electrolyte (10^{-6} A/cm²), the reaction order in region of the passive state was ~ 1.0 . Passivation was due to the formation of MnO_2 and SiO_2 oxides on the surface. In the transpassivation region ($E \geq 2.0$ V), there was a weak dependence of the current density on the concentration of fluoride ions. Oxygen release was observed on the surface of the electrode, and the formation of MnO_4^- ions was recorded in the near-electrode layer. The article discusses mechanisms and kinetic regularities of anodic processes on an MnSi-electrode in sulfuric acid solution in the presence of fluoride ions.

Keywords: Manganese monosilicide, Sulfuric acid electrolyte, Sodium fluoride, Anodic dissolution, Impedance

For citation: Polkovnikov I. S., Panteleeva V. V., Shein A. B. Anodic dissolution and passivation of manganese monosilicide in fluoride-containing sulfuric acid solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 304–315. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/1194>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11942>

Stabilization of the $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ phase in the NaF-BaF₂-YF₃ system

P. P. Fedorov[✉], A. A. Volchek, V. V. Voronov, A. A. Alexandrov, S. V. Kuznetsov

Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,

38, Vavilova str., Moscow 119991, Russian Federation

Abstract

The paper describes the study of the phase formation in the NaF-BaF₂-YF₃ system. It involved solid-phase sintering of the components in a fluorinating atmosphere at 750 °C for two weeks and quenching them in liquid nitrogen.

The prepared samples were placed in nickel capillaries, which, together with barium hydrofluoride, BaF₂·HF, were placed in copper containers. The containers were sealed by argon arc welding. The fluorinating atmosphere was created by pyrolysis of barium hydrofluoride, BaF₂·HF. X-ray powder diffraction was carried out using a Bruker D8 Advanced diffractometer (CuK α -radiation). TOPAS, DifWin, and Powder 2.0 software were used to process X-ray diffraction patterns.

Sodium fluoride is a good sintering additive, its introduction in the amount of 5 mol % NaF was enough to synthesize sintered mass with clear X-ray diffraction patterns. The experiment revealed the formation of a solid solution based on the $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ compound with a trigonally distorted fluorite structure (space group $R\bar{3}$) with a content of up to ~ 20 mol % of NaF. The parameters of the trigonal cell were related to the parameter a_0 of the fluorite subcell by the ratios $a \sim \sqrt{7}/2a_0$ and $c \sim 2\sqrt{3}a_0$. The general formula for the resulting solid solution is $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{Na}_x\text{F}_{2+x-y}$. The introduction of sodium fluoride reduced the parameters of the trigonal lattice and was accompanied by the formation of anion vacancies. Structure stabilization expressed in the expansion of the homogeneity region of the phase based on $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ seems to be associated with the disappearance of interstitial fluorine ions surrounded by anions in the $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ structure, both in the cuboctahedral cavity of the Y_6F_{36} clusters and in the centre of the F_8 cubes.

The corresponding solid solution can be used to create new photonics materials. The NaF-BaF₂-YF₃ system is similar to the previously studied NaF-BaF₂-GdF₃ system.

Keywords: Sodium fluoride, Barium fluoride, Yttrium fluoride, Solid solution

Funding: The study was supported by Russian Science Foundation grant No. 22-13-00167, <https://rscf.ru/en/project/22-13-00167/>

Acknowledgements: The study was conducted using the equipment of the Centre for Collective Use of the Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Fedorov P. P., Volchek A. A., Voronov V. V., Alexandrov A. A., Kuznetsov S. V. Stabilization of the $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ phase in the NaF-BaF₂-YF₃ system. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 314–320. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11942>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11943>

Synthesis and characterization of lead and cadmium hexaborates doped with Cr³⁺

T. N. Khamaganova[✉]

Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

6 Sakhyanovoy str., Ulan-Ude 670047, Buryatia, Russian Federation

Abstract

Borates doped with transition metals (Mn, Cu, Cr) exhibit a significant and long-lasting luminescence at room temperature, high power, and other outstanding characteristics. Therefore, the purpose of the study was to establish the possibility of the formation of borate materials containing chromium and the determination of their structure and thermal properties.

New phases of variable composition were synthesized in the $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12} \cdot x\text{Cr}^{3+}$ system by heterovalent substitution of Cd^{2+} ions with Cr^{3+} ions using solid-phase reactions at 640 °C. The phases were isolated in the concentration range $0 \leq x \leq 7.0$ mol % and characterized by X-ray phase analysis (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and IR spectroscopy. According to XRD and IR spectra, the resulting borates crystallize in a monoclinic cell and are assigned to one structural type (space group $P2_1/n$, $Z = 4$).

The crystallographic characteristics of the new phases have been determined. The crystal lattice parameters and their volumes decrease monotonically, indicating the formation of a continuous series of substitutional solid solutions in the studied concentration range. According to the DSC results, the sample $\text{PbCd}_{2-x}\text{B}_6\text{O}_{12} \cdot 0.03 \text{Cr}^{3+}$ melts incongruently at 729 °C.

Keywords: Polycrystals of lead and cadmium borates, Cr³⁺ ions, Solid-state reaction method, Solid solutions, X-ray phase analysis, DSC, IR spectroscopy

Funding: The study received financing within the framework of state order No. 0273-2021-0008 to the Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Acknowledgements: The research was carried out using the scientific equipment of the Laboratory of Oxide Systems of the Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences and the Centre for Collective Use of Equipment of the Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. The author is grateful to O. Zh. Ayurova for recording the IR spectra of the synthesized borates.

For citation: Khamaganova T. N. Synthesis and characterization of lead and cadmium hexaborates doped with Cr³⁺. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 321–326. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11943>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11944>

The synergy of transformation of isomorphous phyllosilicate structures

A. G. Chetverikova¹, V. N. Makarov¹, O. N. Kanygina¹, M. M. Seregin², A. A. Yudin¹

¹Orenburg State University,

13 Pobedy ave., Orenburg 460018, Russian Federation

²LLC «BO-ENERGO.ASTs»,

19 Prospect Mira, building 1, Moscow 129090, Russian Federation

Abstract

The article presents an analysis of the synergy of structural transformations of phyllosilicates subjected to high temperatures and microwave radiation in terms of the destruction and formation of crystal structures. Studying the synergy of transformations of crystal structures is essential for the development of new materials and technologies, because it helps to create materials with unique properties, which cannot be obtained when using the same factors separately.

The material used in the study was a polymineral complex, which contained quartz, montmorillonite, kaolinite, chlorite, paragonite, and iron oxides (listed from the largest to the smallest mass fraction). The methods used in the study allowed us to assess the structural transformations. Averaged structural formulas of the studied phyllosilicates were calculated using the oxygen method combined with a recalculation method based on the results of a microprobe analysis. Differential thermal analysis demonstrated a synergistic effect of high temperature and microwave fields registered as a decrease in the temperature gradient of the ceramics and initiation of the sintering process at lower temperatures and with greater intensity. All the treated samples contained the amorphous phase in significant concentrations: from 15 to 25 vol. %. Half of the three-layer phyllosilicates (chlorite and montmorillonite) were destroyed by the microwave field. Kaolinite and paragonite practically did not react to external factors. The synergistic effect was the most obvious in the structural transformations of silicon and iron oxides.

Our experiments demonstrated for the first time the mechanism of formation of magnetite and hematite crystals from X-ray amorphous iron-containing films covering the particles of clay minerals. The use of the MW field and the resulting dehydration led to the formation of crystals of nuclei of iron oxides. The following high-temperature processes activated an increase in aggregated iron (magnetite and hematite). The X-ray diffraction analysis determined the presence of a synergistic effect in the evolution of structures, which could not be identified by means of IR-spectroscopy. The EPR spectroscopy allowed us to register the states of rare irregular cells with foreign paramagnetic atoms. The shift of the foreign Fe³⁺ from the geometric centers of octahedral crystal cells towards the minima of potential energy caused by the Jahn-Teller effect decreased the potential energy of the crystal lattice. At the same time, some chemical bonds forming the crystal cell became stronger, while others weakened.

Keywords: Crystal cell, Transformation, Montmorillonite, Kaolinite, Chlorite, Paragonite, Microwave field, Heat treatment

Acknowledgments: The authors are grateful to M. S. Syrtanov, a member of the laboratory of the National Research Tomsk Polytechnic University, for providing methodological assistance.

For citation: Chetverikova A. G., Makarov V. N., Kanygina O. N., Seregin M. M., Yudin A. A. The synergy of transformation of isomorphous phyllosilicate structures. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 327–338. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11944>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11945>

Structure and electrical transport properties of cation-deficient derivatives of layered neodymium–barium ferrocuprocobaltite

E. A. Chizhova, M. V. Marozau, S. V. Shevchenko, A. I. Klyndyuk¹, Ya. Yu. Zhuravleva, V. M. Kononovich

Belarusian State Technological University,

13^a Sverdlova str., Minsk 220006, Republic of Belarus

Abstract

Layered double perovskites (LDP) based on rare earth elements, barium, and 3d-metals with high electrical conductivity and electrocatalytic activity in the oxygen reduction reaction are promising cathode materials for medium-temperature solid oxide fuel cells based on proton- or oxygen-conducting solid electrolytes. For the improvement of the functional characteristics of LDP, various strategies are used: a) creating composites based on LDP, b) the partial substitution of cations, and c) the creation of a deficiency of cations in various positions in the LDP structure. The advantage of the latter strategy is that it does not require complicating the chemical and, as a rule, phase composition of the LDP. The purpose of this study was the investigation of the effect of neodymium and barium deficiency on the structural and electrical transport characteristics of NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{6-δ} LDP.

The samples were obtained by the ceramic method and characterized using X-ray phase analysis, IR absorption spectroscopy, iodometry, electron microscopy, thermal analysis, as well as electrical conductivity and thermo-EMF measurements methods.

Creation of up to 10 mol. % of vacancies in neodymium or barium sublattices had little effect on the values of the oxygen nonstoichiometry index (δ) and unit cell parameters of NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{6-δ} derivatives. However, it led to an increase in the crystallite size (determined by the Scherrer, Williamson–Hall and size–strain methods) and the thermal stability of these phases. The values of electrical conductivity and the Seebeck coefficient of ceramics, in general, increased, and the activation energies of the electrical transfer process decreased when a deficiency of neodymium or barium was created in its structure. In the temperature range 300–700 K, the weighted mobility of charge

carriers (“holes”) varied within 0.04–0.8 cm²/(V·s) and increased with increasing temperature, which is typical for the polaron conduction mechanism, and their concentration varied in the range (0.1–3)·10²⁰ cm⁻³, increased exponentially with increasing temperature and, in general, when a deficiency of neodymium or barium in the NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{6-δ} structure was created.

Keywords: Layered double perovskites, Cation deficiency, Structure, Thermal stability, Electrical conductivity, Thermo-EMF, Weighted mobility, Concentration of charge carriers

Acknowledgments: studies using powder X-ray diffraction, IR absorption spectroscopy, electron microscopy and thermal analysis were carried out using the equipment of the Centre for Physico-Chemical Research Methods of the Belarusian State Technological University.

For citation: Chizhova E. A., Marozau M. V., Shevchenko S. V., Klyndyuk A. I., Zhuravleva Ya. Yu., Kononovich V. M. Structure and electrical transport properties of cation-deficient derivatives of layered neodymium–barium ferrocuprocobaltite. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 339–348. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11945>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11946>

Synthesis and sensory properties of tungsten (VI) oxide-based nanomaterials

A. V. Shaposhnik[✉], A. A. Zvyagin¹, S. V. Ryabtsev², O. V. Dyakonova¹, E. A. Vysotskaya¹

¹Voronezh State Agrarian University

1 Michurin str., Voronezh 394087 Russian Federation

²Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The purpose of this work was to develop a methodology for the synthesis of WO₃-based nano-scale materials, to provide their characterization, and to study their sensory properties.

The nanopowder was made by slowly adding nitric acid to an aqueous solution of ammonium paratungstate, (NH₄)₁₀W₂₁O₄₁·xH₂O, followed by centrifugation, drying, and calcination. The size of tungsten trioxide grains, which was 10–20 nm, was determined by transmission electron microscopy. According to X-ray phase analysis, the powder, which was calcined at a temperature of 500 °C, mainly consisted of a triclinic phase. Subsequently, diammine palladium (II) nitrate and terpeniol were added to the WO₃ nanopowder to form a paste. The resulting paste was applied to a special dielectric substrate and calcined to a temperature of 750 °C. As a result, a fragile tungsten trioxide-based gel formed. The mass fraction of palladium in the fragile gel was 3%. The sensory properties of the obtained gas-sensitive material were studied under stationary (300 °C) and non-stationary temperature conditions (quick heating to 450 °C and slow cooling to 100 °C). A sharp increase in the sensitivity of a tungsten trioxide-based sensor was observed under non-stationary temperature conditions which depended on the composition of the gas-sensitive layer.

Keywords: MOX sensor; Sensitivity; Temperature modulation

Acknowledgements: The study was supported by the Russian Science Foundation grant (project No. 23-23-00329).

For citation: Shaposhnik A. V., Zviagin A. A., Ryabtsev S. V., Dyakonova O. V., Vysotskaya E. A. Synthesis and sensory properties of tungsten (VI) oxide-based nanomaterials. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;24(2): 349–355. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11946>

Short communication

Short communication

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12044>

Influence of the particle size of sulfonated cation exchange resin on the physicochemical properties and surface morphology of MK-40 heterogeneous membranes

S. V. Dobryden, E. M. Akberova, D. R. Mamonov, Ya. R. Bespalova, V. I. Vasil'eva[✉]

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The article presents the results of the study of the physicochemical properties and surface morphology of MK-40 heterogeneous membranes with a given particle size of sulfonated cation exchange resin within the ranges of < 20 μm, 32–40 μm and 56–71 μm with the resin-polyethylene ratio of 65:35. The experimental membranes were manufactured at LLC Innovative Enterprise *Shchekinoazot* (Russia). A comparative analysis of the characteristics of the membranes showed that their main physicochemical properties change in accordance with the changes in surface parameters. With an increase in the particle size of the ion exchange resin, the moisture content and the thickness of the membranes decreased together with the surface macroporosity. What is more, the exchange capacity of the membranes did not depend on the particle size of the ion exchange resin.

Quantitative analysis of SEM images of swollen membranes revealed a number of peculiarities of their surface morphology. First, it was established that membranes with a size of resin particles within the range of 56–71 μm had small ion-exchangers with a radius of $R < 10$ μm and no large ($R > 20$ μm) ion-exchangers. Secondly, it was found that the fraction of the ion exchanger and the weighted average radius of the ion exchange resin particles decreased by 14% and 15% respectively with an increase in the preset dimensions of the ion exchanger. Thirdly, with an increase in the size of the resin particles, the surface macroporosity decreased by 7%, while the size of the macropores increased by more than 20%. To explain the revealed peculiarities of the surface morphology of MK-40 heterogeneous membranes with different particle sizes of sulfonated cation exchange resin, it is necessary to study the structure of their internal phase.

Keywords: Heterogeneous cation exchange membrane, Particle size of ion exchange resin, Surface morphology, Physicochemical properties

Acknowledgements: The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 21-19-00397, <https://rscf.ru/en/project/21-19-00397/>

Microphotographs of membrane surfaces were obtained using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University. URL: <https://ckp.vsu.ru>

For citation: Dobryden S. V., Akberova E. M., Mamonov D. R., Bespalova Ya. R., Vasil'eva V. I. Influence of the particle size of sulfonated cation exchange resin on the physicochemical properties and surface morphology of MK-40 heterogeneous membranes. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 356–361. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12044>

Short communication

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12071>

$1/f^2$ noise as a precursor of structural reconstructions near the melting point of crystalline materials with different types of chemical bonds

E. S. Mashkina[✉]

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Transition phenomena near the melting point (premelting effect) are fundamental processes occurring in materials with different types of chemical bonding. At $T \geq 0.8T_m$, there is a fluctuating heat release. The analysis of fluctuation processes allows obtaining information about dynamic reconstructions in various subsystems and interconnections between them within the system. The purpose of this work was to study the spectral characteristics of heat fluctuations in stationary modes of premelting materials with ionic, covalent, and metallic chemical bonds (KCl, Ge, Cu, and Sb) and to determine the type of the fluctuation process using the Hurst parameter.

The spectral characteristics of heat fluctuations in stationary modes of pre-melting KCl, Ge, Cu, and Sb at $T \sim 0.9T_m$ were determined by wavelet analysis. This method allows analyzing the behavior of complex systems at critical points in order to identify certain correlations and development trends in them.

The study showed that in the premelting region, the frequency spectrum of heat fluctuations was characteristic of $1/f^2$ noise or nonlinear Brownian noise, which is a precursor of structural reconstructions during phase transitions. The type of fluctuation processes in the premelting region of KCl, Ge, Cu, and Sb was determined using the Hurst parameter (H). It was shown that in stationary modes of premelting $H > 0.5$. Consequently, the previous trend of the process dynamics was very likely to develop in the same direction. However, with a decrease in the energy of the chemical bond $H \rightarrow 0.5$, which indicated a decrease in the stability of the system and a likely change in the development trend for the structural reconstructions in the premelting transition region.

Thus, near the melting point, there are unstable dynamic states, which are precursors to structural changes in the system, which have certain developmental trends. This should be taken into account when calculating the stability and reliability of materials and systems.

Keywords: Premelting, Fluctuations, Wavelet analysis, $1/f^2$ noise, Hurst parameter, Structural reconstructions

For citation: Mashkina E. S. $1/f^2$ noise as a precursor of structural reconstructions near the melting point of crystalline materials with different types of chemical bonds. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 362–366. <https://doi.org/https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12071>