

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

CONDENSED MATTER AND INTERPHASES

Том Vol. 22, No. 2
2020

<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

Выпускается 4 раза в год

Том 22, № 2, 2020

Полнотекстовая версия выпуска на английском языке доступна на сайте: <https://journals.vsu.ru/kcmf/issue/view/217>

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УЧРЕДИТЕЛИ

ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»
ФГАОУ ВО «Белгородский
государственный национальный
исследовательский университет

ИЗДАТЕЛЬ

ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»

Журнал основан доктором физ.-мат. наук,
доктором хим. наук, проф. А. М. Ховивым
в 1999 г. при поддержке Института общей
и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Зарегистрирован Федеральной службой
по надзору за соблюдением законода-
тельства в сфере массовых коммуникаций
и охране культурного наследия
Свидетельство регистрации
ПИ № ФС 77-28318 от 15.06.2007 г.

Журнал включён в Перечень ведущих
рецензируемых научных журналов
и изданий ВАК, в которых должны быть
опубликованы основные научные резуль-
таты диссертаций на соискание ученых
степеней доктора и кандидата наук
по химическим и физико-математиче-
ским наукам.

специальности: 02.00.01 – Неорганиче-
ская химия, 02.00.04 – Физическая химия,
02.00.05 – Электрохимия, 02.00.21 – Химия
твёрдого тела, 01.04.07 – Физика конден-
сированного состояния

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

Адрес Редакции и Издателя
394018 Воронеж, Университетская пл. 1
Тел.: +7 (432) 2208445
<https://journals.vsu.ru/kcmf/about>
E-mail: kcmf@main.vsu.ru

Дата выхода в свет 30.06.2020

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

Отпечатано с готового оригинала-макета
в типографии Издательского дома ВГУ
394018 Воронеж, ул. Пушкинская, 3

Цена – свободная
Подпись по объединённому каталогу
«Пресса России», подписной индекс 80568
При перепечатке ссылка
на «Конденсированные среды
и межфазные границы» обязательна

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



© Воронежский государственный
университет, 2020

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

В. Н. Семенов, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

В. А. Кецко, д-р хим. наук (Москва)

Э. П. Домашевская, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

Н. Н. Афонин, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

А. В. Введенский, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

В. В. Гусаров, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН (Санкт-Петербург)

В. Е. Гутерман, д-р хим. наук, профессор (Ростов-на-Дону)

Б. М. Даринский, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

И. Д. Зарцын, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

В. П. Зломанов, д-р хим. наук, профессор (Москва)

В. М. Иевлев, д-р физ.-мат. наук, академик РАН (Москва)

А. Д. Изотов, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН (Москва)

А. Н. Латышев, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

А. И. Маршаков, д-р хим. наук, профессор (Москва)

И. Я. Миттова, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

Г. Ф. Новиков, д-р физ. мат. наук, профессор (Черноголовка)

С. Н. Салтыков, д-р хим. наук (Липецк)

В. Ф. Селеменов, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

В. А. Терехов, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

Е. А. Тутов, д-р хим. наук, (Воронеж)

П. П. Федоров, д-р хим. наук, профессор (Москва)

В. А. Хоник, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

В. А. Шапошник, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

А. Б. Ярославцев, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН (Москва)

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

М. Б. Бабанлы, д-р хим. наук, член-корреспондент НАНА (Баку, Азербайджан)

Т. Беллеце, д-р наук (Анкона, Италия)

П. М. Волович, д-р наук, профессор (Париж, Франция)

В. Б. Горфинкель, д-р наук (Стоуни-Брук, США)

Р. М. Мане, д-р наук (Колхатур, Индия)

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

В. В. Паньков, д-р хим. наук, профессор (Минск, Беларусь)

Ф. Шольц, д-р наук, профессор (Грейфсвальд, Германия)

М. Виккледер, д-р наук, профессор (Кёльн, Германия)

В. Сиваков, д-р наук (Йена, Германия)

Ответственный секретарь

В. А. Логачева, канд. хим. наук (Воронеж)

МИНИ ОБЗОР

Силаева С. Ю., Беленова А. С., Сливкин А. И., Чупандина Е. Е., Нарышкин С. Р., Краснюк (мл.) И. И., Краснюк И. И.

Применение твёрдых дисперсных систем в фармации

173

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Алиев О. М., Байрамова С. Т., Аждарова Д. С., Мамедов Ш. Г., Рагимова В. М., Максудова Т. Ф.

Синтез и свойства синтетического айкинита $PbCuBiS_3$

182

Атлуханова Л. Б., Долбин И. В., Козлов Г. В. Физические основы межфазной адгезии полимерная матрица – углеродные нанотрубки (нановолокна) нанокompозитов

190

Базаров Б. Г., Шендрик Р. Ю., Тушинова Ю. Л., Софич Д. О., Базарова Ж. Г.

Спектрально-люминесцентные свойства тербийсодержащих циркономолибдатов

197

Бедова Е. В., Тонких Е. А., Козадеров О. А. Электрохимическое окисление муравьиной кислоты на поверхности анодно-модифицированного сплава $Ag_{15}Pd$

204

Бедова Е. В., Колганова Д. И., Козадеров О. А. Вольтамперометрия кинетически необратимого электрохимического процесса на шероховатом электроде

Ковтунец Е. В., Субанакон А. К., Базаров Б. Г. Синтез, структура и люминесцентные свойства нового двойного бората $K_3Eu_3B_4O_{12}$

219

Кузнецов С. В., Низамутдинов А. С., Мадиров Э. И., Конюшкин В. А., Накладов А. Н., Воронов В. В., Япрынцев А. Д., Иванов В. К., Семашко В. В., Федоров П. П.

Исследование люминесценции твердых растворов на основе фторида иттрия, легированных иттербием и европием для фотоники

225

Мамедов Ш. Г.

Исследование квазитройной системы $FeS-Ga_2S_3-Ag_2S$ по разрезу $FeGa_2S_4-AgGaS_2$

232

Машкина Е. С.

Спектральный анализ тепловых флуктуаций в переходных областях предплавления KI

238

Миттова И. Я., Сладкопевцев Б. В., Илясова Н. А., Томина Е. В., Донцов А. И., Тарасова О. С.

Воздействие некоторых сложных хемостимуляторов и модификаторов на термоокисление InP

245

Перегудов Ю. С., Мэжри Р., Горбунова Е. М., Нифталиев С. И.

Сорбенты на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов

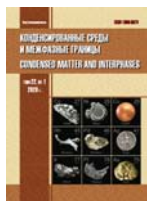
257

Родина Н. Д., Морозова Н. Б., Введенский А. В. Кинетика выделения атомарного водорода и водородопроницаемость сплавов $Ag-Pd$ в щелочной среде

266

Аннотации на английском языке

275



Мини обзор

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2820>

Поступила в редакцию 05.02.2020

Принята к публикации 15.04.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 615.1

Применение твёрдых дисперсных систем в фармации

© 2020 С. Ю. Силаева^{✉а}, А. С. Беленова^а, А. И. Сливкин^а, Е. Е. Чупандина^а, С. Р. Нарышкин^б, И. И. Краснюк (мл.)^б, И. И. Краснюк^б

^аВоронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

^бПервый Московский государственный медицинский университет им. И. М. Сеченова
Минздрава России (Сеченовский Университет),
ул. Трубецкая, 8, строение 2, Москва 119991, Российская Федерация

Аннотация

Представлен обзор, касающийся применения твердых дисперсных систем в фармации. Рассмотрены основные методы получения твердых дисперсий. Метод «удаления растворителя» является наиболее простым: в растворителе растворяют лекарственного вещества и носитель с его последующим выпариванием. Метод сплавления заключается в нагревании смеси лекарственного вещества с носителем выше температуры плавления с последующим отверждением при быстром охлаждении. Метод совместного измельчения основан на совместном использовании энергии сжатия, сдвига и трения для перевода находящегося в твердом состоянии лекарственного вещества и носителя в аморфное состояние. Метод «замешивания» является разновидностью метода совместного измельчения. В данном случае растворитель выполняет одновременно несколько функций: растворяет один из компонентов, а также проникает в микротрещины кристаллов другого компонента, оказывая расклинивающее действие и способствуя измельчению и взаимопроникновению одного вещества в поры другого. Метод с использованием агентов, стабилизирующих аморфное состояние лекарственного вещества, заключается в смешивании следующих компонентов: умеренно растворимого лекарственного вещества, агента, индуцирующего переход системы в аморфное состояние и агента, стабилизирующего ее аморфное состояние. Полученная смесь подвергается термической или механохимической обработке. Для получения твердых дисперсных систем также используются комбинации методов. Приведены примеры полимеров и веществ не полимерной природы, используемых в качестве носителей в твердых дисперсных системах. Изучены работы авторов, посвященные созданию и исследованию твердых дисперсий различных фармацевтических субстанций, а также лекарственных форм, полученных на основе данных твердых дисперсий.

Ключевые слова: твердые дисперсные системы, носители, лекарственные вещества.

Для цитирования: Силаева С. Ю., Беленова А. С., Сливкин А. И., Чупандина Е. Е., Нарышкин С. Р., Краснюк (мл.) И. И., Краснюк И. И. Применение твёрдых дисперсных систем в фармации. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(2): 173–181. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2820>

Впервые термин «твёрдые дисперсии» был предложен японскими учеными Sekiguchi и Obi в 1961 году. «Твердые дисперсии (ТД) – это би- или поликомпонентные системы, состоящие из фармацевтической субстанции (ФС) и носителя и представляющие собой высокодиспергиро-

ванную твёрдую фазу ФС или твёрдые растворы, формирующие комплексы с материалом носителя [1]». Использование ТД позволяет решить ряд проблем, возникающих при создании различных лекарственных препаратов (ЛП):

– регулирование времени высвобождения лекарственного вещества (ЛВ) из лекарственной формы (ЛФ);

✉ Силаева Софья Юрьевна,
e-mail: sophiasilaeva@yandex.ru



– устранение нежелательных свойств ФС (нежелательные побочные реакции, неприятные органолептические свойства);

– повышение стабильности ЛВ при хранении и устойчивости к воздействию факторов окружающей среды;

– оптимизация технологии изготовления ЛФ.

Для получения ТД используют разнообразные методы:

1) метод «удаления растворителя». Является наиболее простой технологией получения ТД. В растворителе растворяют ЛВ и носитель, далее его выпаривают при пониженном давлении. В качестве растворителей применяют хлороформ, дихлорметан, метанол, этанол, ацетон, метиленхлорид и др. Роль растворителя – дезинтеграция и гомогенизация компонентов системы на молекулярном уровне, обеспечение более полного взаимодействия ЛВ и носителя.

2) метод сплавления основан на нагревании смеси ЛВ с носителем выше температуры плавления с последующим отверждением при быстром охлаждении.

3) метод совместного измельчения (механохимический способ) основан на совместном использовании энергии сжатия, сдвига и трения для перевода находящегося в твердом состоянии ЛВ и носителя в аморфное состояние. Исходные вещества подвергают смешению и измельчению с помощью специального оборудования: шаровой мельницы, планетарной мельницы, обработки под прессом и т. п. Это обеспечивает более высокое качество дисперсного распределения аморфного ЛВ в носителе;

4) метод «замешивания» является разновидностью метода совместного измельчения. Компоненты вносят в ступку совместно со спиртом этиловым, а затем смесь растирают до его полного удаления. При этом растворитель выполняет одновременно несколько функций: растворяет один из компонентов; проникает в микротрещины кристаллов другого компонента, оказывая расклинивающее действие и способствуя измельчению и взаимопроникновению одного вещества в поры другого;

5) метод с использованием агентов, стабилизирующих аморфное состояние ЛВ. Суть метода основана на смешивании следующих компонентов: умеренно растворимого ЛВ, агента, индуцирующего переход системы в аморфное состояние и агента, стабилизирующего ее аморфное состояние. Агентом, индуцирующим переход в аморфное состояние, может быть кристалли-

ческое соединение, способное понизить температуру плавления смеси с ЛВ. Подобное соединение способно изменять энергию кристаллической решетки умеренно растворимого ЛВ в сторону ее уменьшения и усиления колебаний кристаллической решетки при той же температуре в присутствии источника тепловой или механической энергии. Примерами таких веществ могут выступать органические кислоты и их натриевые и калиевые соли, производные мочевины, креатинин, алюминия гидроксид, никотинамид, мальтол, маннит, меглумин, натрий-дезоксихолат, фосфатидилхолин и др. Агентом, стабилизирующим аморфное состояние, выступает термостабильное соединение, содержащее функциональную группу, взаимодействующую с умеренно растворимым ЛВ. С этой целью применяют производные целлюлозы, поливинилпирролидон (ПВП), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилацетат (ПВА), сополимер спирта винилового и винулацетата, сополимер этилена и винулацетата, производные полиэтиленоксидов (ПЭО), твины, полисахариды, циклодекстрины, производные альгиновой кислоты, акриловые полимеры, аэросил, алюминия гидроксид и пр. Процесс завершается термической или механохимической обработкой полученной смеси.

6) для получения ТДС, наконец, могут быть использованы комбинации вышеперечисленных методов [2].

В качестве носителя для создания ТД применяются различные полимеры, сополимеры или их комбинации, а также вещества не полимерной природы. Например, поливинилпирролидон (ПВП) с различной молекулярной массой и его производные, полимеры акриловой и метакриловой кислот и их сополимеры, α -, β -, γ -циклодекстрины (ЦД) и их производные, хитозан, целлюлоза и ее производные, крахмал, альгиновая кислота, полиэтиленгликоли (ПЭГ) или полиэтиленоксиды (ПЭО) с различной молекулярной массой, карбополы, трисамин, лактоза, фруктоза, мальтоза, мочевины, сахароза, карбонаты щелочных металлов и другие соединения [3].

Среди фармацевтических субстанций, вводимых в ЛФ в виде ТД, активно используются ЛВ различных фармакотерапевтических групп.

М. К. Sarangi и N. Singh была получена ТД на основе ацеклофенака с использованием ПЭГ-6000, β -циклодекстрина (β -ЦД) и натрий-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) методом удаления растворителя. Результаты их исследований показали, что ацеклофенак может существовать в аморфном состоянии в твердой дис-

персии. ТД, приготовленная в соотношении 1:2 (ацеклофенак : ПЭГ 6000), показала самое быстрое растворение среди всех ТДС. На основе данной ТД были сформированы таблетки, которые показали лучшие профили растворения по сравнению с существующими на рынке ЛФ [4].

S. Muralidhar и соавторы получили ТД эторикоксиба методами совместного измельчения, замешивания, удаления растворителя, в качестве носителя использовали ПЭГ 6000 в соотношениях 1:1, 1:3, 1:6, 1:9. При изучении профиля растворения ТДС в 0.1 н. HCl, содержащей 1 % лаурилсульфата натрия, было показано, что максимальная скорость растворения наблюдается в ТДС эторикоксиба с ПЭГ 6000 в соотношении 1:6, изготовленной методом удаления растворителя [5].

При изучении ТДС ибупрофена с гидроксипропилметилцеллюлозой (ГПМЦ), гидроксипропилцеллюлозой (ГПЦ), сахарной пудрой, декстрозой, маннитом и лактозой, полученных методом сплавления, N. Saffoon и др. было показано, что скорость растворения ибупрофена была значительно улучшена при приготовлении в ТДС с ГПМЦ и ГПЦ. ТДС с сахарной пудрой, декстрозой, маннитом и лактозой значительно медленнее высвобождают лекарственное вещество в тесте «растворение» [6].

Разработана система, включающая в себя индометацин и сплав, состоящий из гидрофильного гидроксипропилметилцеллюлозного полимера и стеароил макрогол-32 глицеридов — Gelucire 50/13. Исследования данной ТДС, проведенные методами рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и высокотемпературной микроскопии показали наличие аморфного индометацина в матрицах полимера/липида. С помощью ближней ИК-спектроскопии обнаружены сдвиги пиков, указывающие на возможные взаимодействия и образование Н-связей между лекарственным средством и полимерным/липидным носителем. Исследования растворения *in vitro* показали синергетический эффект полимерного/липидного носителя со временем задержки 2 часа в кислой среде, но с последующим повышением скорости растворения индометацина при pH > 5.5 [7].

M. Ochi и др. разработана аморфная ТДС мелоксикама с ПВП К-30, гидроксипропилцеллюлозой-SSL и Eudragit EPO. Описана морфология, кристалличность, свойства растворения, стабильность и взаимодействие мелоксикама с полимерами. ТДС мелоксикама с Eudragit EPO отличается физико-химической стабильностью

после хранения при 40 °С и относительной влажности 75 % в течение 30 суток. В ТДС мелоксикама с ПВП и ГПЦ SSL наблюдалась рекристаллизация мелоксикама при 40 °С и относительной влажности 50 % в течение 30 дней. ИК-спектроскопические и ЯМР исследования показали, что Eudragit EPO взаимодействует с мелоксикамом и снижает межмолекулярное связывание между его молекулами, что может привести к ингибированию роста кристаллов мелоксикама. Из всех приготовленных ТДС мелоксикама ТДС с Eudragit EPO показала наибольшее улучшение растворимости [8].

V. Karolewicz и соавторами была разработана ТДС иматиниба методом замешивания с содержанием Pluronic F127 от 10 до 90 % (сополимер полиоксиэтилена и полиоксипропилена). Проведены исследования методами рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и сканирующей электронной микроскопии, которые показали, что не было химического взаимодействия иматиниба с Pluronic F127 в твердом состоянии, и они образуют простую эвтектическую фазовую диаграмму. При исследовании растворимости ТДС в 0.1 М HCl и фосфатном буфере (pH 6.8) показано, что динамика высвобождения основания иматиниба из ТДС с Pluronic F127 зависит от pH среды растворения. При pH 1.2 присутствие полимера в твердой дисперсии вызывает задержку высвобождения лекарства из-за образования вязкого гелевого слоя, тогда как при pH 6.8 наблюдается значительное повышение скорости растворения лекарства из твердых дисперсий по сравнению с чистой субстанцией. Оптимальными с точки зрения растворимости были ТДС, содержащие 20% и 30% полимера [9].

Pluronic F127 использовался также для создания ТДС с фенофибратом методом сплавления. Исследования полученной ТД методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием, рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) не выявили взаимодействия между фенофибратом и Pluronic F127, а показали, что данные вещества образуют простую эвтектическую систему. В данной ТДС скорость растворения фенофибрата была значительно выше по сравнению с чистым лекарственным веществом. Максимальное увеличение скорости растворения наблюдалось из ТДС, содержащих 30 % фенофибрата и 70 % Pluronic F127 [10].

Описана ТДС ловастатина, полученная методом совместного измельчения, в которой в качестве носителя использован не полимер, а низкомолекулярное вещество – ацетилсалициловая кислота. Дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием и рентгеноструктурный анализ (РСА) показали, что взаимодействие между лекарственными веществами отсутствует. Ловастатин и ацетилсалициловая кислота формируют простую эвтектическую фазовую диаграмму. Исследования растворения показали, что скорость растворения ловастатина *in vitro*, высвобождаемого из ТДС, содержащих 10, 20, 40 и 60 % ловастатина, была улучшена по сравнению с отдельным лекарственным веществом [11].

С. С. С. Teixeira и соавторами разработана ТД куркумина, содержащая Gelucire® 50/13-Aerosil®, методом распылительного высушивания. ТДС, содержащую 40 % куркумина, исследовали методами ДСК, ИК-спектроскопии и РСА. Растворимость и скорость растворения куркумина в HCl или фосфатном буфере улучшились в 3600 и 7.3 раза соответственно. Ускоренное испытание на стабильность показало, что ТД была стабильной в течение 9 месяцев [12].

Разработана ТД глибенкламида с Neusilin® UFL2, аморфной синтетической форме алюмометасиликата магния, в различных пропорциях. Были охарактеризованы физико-химические и биофармацевтические свойства, а также стабильность четырех различных партий. Определено, что полная дисперсия глибенкламида в аморфном полимере была получена при соотношении лекарственного вещества к Neusilin 1:2.5. Полностью аморфная дисперсия была испытана методами термического и рентгеноструктурного анализа. Аморфные партии были физически и химически стабильными в течение всей продолжительности экспериментов. Физико-химические свойства четырех партий сравнивали со свойствами исходных материалов и физических смесей Neusilin® UFL2 и глибенкламида. Исследования растворимости четырех ТДС показали очень высокую скорость растворения полностью аморфных партий из-за аморфных характеристик данных ТД, очень малого размера частиц и наличия полисорбата 80, который улучшал смачиваемость твердого вещества [13].

К. Punčochová и соавторы использовали магнитно-резонансную томографию, ИК-спектроскопическую визуализацию и Рамановское картирование для изучения механизма высвобождения аперпитанта из многокомпонентных

аморфных ТДС. ТД готовили на основе комбинации двух полимеров – Soluplus, в качестве солюбилизатора, и ПВП, как усилитель растворения. Составы были подготовлены в соотношении Soluplus: PVP 1:10, 1:5, 1:3 и 1:1. Кристаллизация аперпитанта при растворении наблюдалась в различной степени в соотношении полимеров 1:10, 1:5 и 1:3, но увеличение количества Soluplus в составе задерживало начало кристаллизации. Лучшей матрицей для ТД оказался состав вида Soluplus: PVP 1:1, при этом скорость растворения аперпитанта была значительно повышена [14].

Приготовлена и охарактеризована ТД валсартана с использованием β-циклодекстрина в соотношениях 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 для улучшения его растворимости в воде и скорости растворения методом выпаривания растворителя. Составы были исследованы с помощью ДСК, ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и сканирующей электронной микроскопии. Твердые дисперсии показали заметное улучшение характеристик растворимости и улучшенного высвобождения лекарственного средства. Было обнаружено, что состав валсартан : β-циклодекстрин (1:4) является оптимальным на основании исследования характеристик растворимости и скорости растворения. Полученные результаты показали, что растворимость в воде и скорость растворения были значительно повышены в твердой дисперсии по сравнению с чистым лекарственным веществом. Повышение скорости растворения зависит от природы и количества носителя и увеличивается с увеличением концентрации циклодекстрина [15].

D. Akiladevi и др. были изготовлены ТД парацетамола методами совместного измельчения и сплавления с ПЭГ 4000, ПЭГ 6000 и мочевиной в соотношении лекарственное вещество : полимер 1:1, 1:4 и 1:5. ТД была исследована по следующим показателям: внешний вид, растворимость и растворение *in vitro*. Метод ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием показал, что парацетамол устойчив в ТД. Установлено, что содержание лекарственного вещества является высоким. Приготовленная ТД показала заметное увеличение скорости растворения парацетамола по сравнению с чистой субстанцией. ТДС с ПЭГ 6000 (1:5), изготовленная методом сплавления, показала более высокую скорость растворения (107.26 %) по сравнению с ПЭГ 4000 и мочевиной (1:4 и 1:5) [16].

Краснюк И. И. (мл.) и соавторы разработали ТДС эритромицина, синтомицина, амоксицил-

лина тригидрата, ампициллина тригидрата, протионамида, рифампицина, нозепама, бензонала, пармидина, левомицетина. Для получения ТДС использовали ПЭГ 1500, ПВП 10000, β -ЦД. При изготовлении ТД использовали методы «удаления растворителя», совместного измельчения компонентов, «замешивания».

Выявлено, что введение ЛВ в ТДС с ПЭГ приводит к увеличению растворимости и скорости растворения ЛВ в воде. Максимальное увеличение растворимости показано для ТД с бензоналом (в 3.50 раза), рифампицином (в 2.49 раза), ампициллина тригидратом (в 1.73 раза) и синтомицином (в 1.47 раза). Изученные ТДС с ПЭГ растворяются в среднем в 4.00 раза быстрее.

Растворимость ТДС с ПВП возрастала в 2.5 – 3.0 раза. Увеличение растворимости выявлено для твердых дисперсных систем бензонала (в 5.46 раза), рифампицина (в 2.68 раза), левомицетина (в 3.54 раза), протионамида (в 2.56 раза), синтомицина, эритромицина и нозепама (примерно в 2.00 раза), амоксициллина тригидрата (в 1.63 раза). Для ТДС ампициллина тригидрата с ПВП изменения растворимости не было выявлено. Скорость растворения изученных ЛВ из ТД с ПВП увеличивается в среднем в 4.00 раза.

Получение ТДС с β -ЦД оказывает менее выраженное влияние на растворимость и скорость растворения ЛВ. Растворимость полученных в ТД с β -ЦД ЛВ возрастала в среднем в 1.7 раза. Повышение растворимости наблюдалось для ТД: бензонала (в 3.57 раза), рифампицина (в 2.11 раза), нозепама (в 1.9 раза), левомицетина (примерно в 1.5 раза), ампициллина тригидрата, эритромицина и протионамида (не более, чем в 1.35 раза). Скорость растворения изученных ЛВ из ТД с β -ЦД возрастает в среднем в 2.80 раза.

Выявлены механизмы, причины изменения растворимости и скорости растворения ЛВ из ТД. Комплексом физико-химических методов (рентгенофазовый анализ, микрокристаллокопический анализ, ИК-спектроскопия, термический анализ) доказано изменение кристаллической структуры и аморфизация, образование межмолекулярных комплексов, продуктов взаимодействия и полиморфных модификаций изучаемых ЛВ в ТД.

Разработаны твердые ЛФ (таблетки и капсулы) с ТДС эритромицина, левомицетина и рифампицина. В качестве носителя ТД использовался ПВП. Изучение высвобождения ЛВ из модельных таблеток и капсул показало, что введение ТД изучаемых ЛВ с ПВП в таблетки и капсулы повышает фармацевтическую доступность ЛВ [17–30].

Л. П. Сунцовой и соавторами получены и исследованы свойства ТДС на основе флавоноидов генистеина, дигидрохверцетина, рутина. В качестве носителей были использованы карбонаты кальция и магния и природный полисахарид арабиногалактан (АГ). ТД получали путем механической обработки смесей порошков. В механохимически обработанных смесях происходит уменьшение теплот плавления и интенсивностей рефлексов РФА, происходит частичная потеря кристалличности твердых фаз флавоноидов. Смещение равновесия в сторону ионизованных молекул путем использования субстанций карбонатов кальция и магния повышает общую концентрацию флавоноидов в растворе. В результате механической обработки флавоноидов с АГ происходило диспергирование их молекул в матрицу водорастворимого полисахарида, что способствовало их ускоренному высвобождению в раствор и образованию межмолекулярных комплексов при гидратации [31–33].

И. В. Ковалевской и др. были изучены свойства ТДС тиоктовой кислоты с водорастворимыми высокомолекулярными веществами (ВМС), полученных методом удаления растворителя. Исследованы форма и размер частиц образцов ТД с полиэтиленгликолем 6000, поливинилпирролидоном, шеллаком, карбополом марок 934, 980, Ultrez 21, их степень гигроскопичности, показатели растворения тиоктовой кислоты, технологические свойства. Было установлено, что наиболее перспективным носителем для ТДС тиоктовой кислоты является ПЭГ-6000, который обеспечивает улучшение растворения субстанции в 5 раз, имеет более высокие показатели сжимаемости, сыпучести, прочности [34].

М. Л. Ткаченко с соавторами изучены фазовые равновесия составов твердой первичной конденсированной системы ибупрофена с трисамином, а также вторичной системы образованного соединения (ибутрис) с трисамином. По данным ДСК и визуально-политермического анализа построена фазовая диаграмма состояния. По типу физико-химического взаимодействия данная система относится к простым эвтектикам, которая реализуется при соотношении ибутрис : трисамин — 53 : 47 % по массе с температурой плавления 134 °С. Показано, что для эвтектического состава системы «ибутрис – трисамин» характерна экстремальная растворимость (более чем в 200 раз) и скорость растворения (примерно в 8 раз) ибупрофена, по сравнению с параметрами чистой субстанции [35, 36].

Изучены фазовые равновесия твердой системы бутадииона с трисамином с использованием ДСК и визуально-политермического анализа. Установлено, что при соотношении бутадииона с трисамином 71.8 : 28.2 % по массе происходит образование соединения бутатрис, которое взаимодействует с исходными веществами (бутадиионом и трисамином) по типу простых эвтектик. При изучении растворимости приготовленных бинарных образцов с трисамином установлено, что растворимость бутадииона из образца бутатрис при температуре 37 °С почти в 100 раз выше характерной для субстанции бутадииона в аналогичных условиях, а для эвтектического состава бутатрис — трисамин она выше в 170 раз, достигая величины 1.2 г на 100 г воды в пересчете на бутадиион. Показано, что скорость высвобождения бутадииона из образцов бутатрис в 10 раз, а из образца эвтектики бутатрис — трисамин более чем в 20 раз выше по сравнению со скоростью выхода бутадииона из образца чистой субстанции [37,38].

В. В. Грих изучено влияние ТДС на процесс растворения нифедипина. В качестве полимера-носителя были использованы ПВП-10000 в соотношении 1:1-2, а также ПЭГ-400 и ПЭГ-1500 в соотношении 1:3. ТДС были получены методом «удаления растворителя». Разработаны составы мазей нифедипина на гидрофильной и дифильной основах, а также гидрогели на основе гелеобразователя карбопола [39–49].

Таким образом, использование в фармацевтической технологии лекарственных веществ, включенных в твердые дисперсные системы, позволяет увеличить растворимость и скорость растворения фармацевтических субстанций, оптимизировать технологические свойства, а также улучшить биофармацевтические параметры лекарственного препарата, обеспечить его оптимальную стабильность. Применение твердых дисперсий в медицине и фармации обусловлено возможностью оптимизации высвобождения лекарственного вещества из лекарственной формы, повышения биодоступности и усиления фармакологической активности лекарственного вещества за счет увеличения его растворимости и скорости высвобождения из лекарственной формы.

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. Sekiguchi K., Obi N. Studies on absorption of eutectic mixtures: a comparison of the behavior of eutectic mixture of sulfathiazole and that of ordinary sulfathiazole in man. *Chem. Pharm. Bull.* 1961;9: 866–872. DOI: <https://doi.org/10.1248/cpb.9.866>
2. Теслев А. А. К вопросу применения твердых дисперсных систем для улучшения биофармацевтических характеристик лекарственных средств. *Фармацевтические технологии и упаковка.* 2014;2: 18–21.
3. Debjit Bhowmik, Harish G., Duraivel S., Pragathi Kumar B., Vinod Raghuvanshi, Sampath Kumar K. P. Solid dispersion – a approach to enhance the dissolution rate of poorly water soluble drugs. *The Pharma Innovation Journal.* 2013;1(12): 24–38.
4. Manoj Kumar Sarangi, Neha Singh. A Comparative study of solubility enhancement of aceclofenac by solid dispersion technique using several polymers. *J. Appl. Pharm.* 2018;10(1): 1–11. DOI: <https://doi.org/10.4172/1920-4159.1000259> Available at: <https://www.longdom.org/abstract/a-comparative-study-of-solubility-enhancement-of-aceclofenac-by-solid-dispersion-technique-using-several-polymers-17207.html>
5. Muralidhar S., Devala Rao G., Krishna Murthy M., Kiran Kumar K., Kranthi Teja K., Syed Khaja Nawaj, Narayana T. V. Enhancement of dissolution rate of etoricoxib through solid dispersion technique. *J. Appl. Pharm. Sci.* 2011;1(5): 129–132.
6. Nadia Saffoon, Yeakuty Marzan Jhanker, Naz Hasan Huda. Dissolution profile of ibuprofen solid dispersion prepared with cellulosic polymers and sugar by fusion method. *S. J. Pharm. Sci.* 2011;4(1): 31–37. DOI: <https://doi.org/10.3329/sjps.v4i1.8864>
7. Maniruzzaman M., Islam M. T., Halsey S., Amin D., Douroumis D. Novel controlled release polymer-lipid formulations processed by hot melt extrusion. *AAPS PharmSciTech.* 2016;17(1): 191–199. DOI: <https://doi.org/10.1208/s12249-015-0470-2>
8. Ochi M., Kimura K., Kanda A., Kawachi T., Matsuda A., Yuminoki K., Hashimoto N. Physicochemical and pharmacokinetic characterization of amorphous solid dispersion of meloxicam with enhanced dissolution property and storage stability. *AAPS PharmSciTech.* 2016;17(4): 932–939. DOI: <https://doi.org/10.1208/s12249-015-0422-x>
9. Karolewicz B., Gajda M., Gorniak A., Owczarek A., Mucha I. Pluronic F127 as a suitable carrier for preparing the imatinib base solid dispersions and its potential in development of a modified release dosage forms. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017;130(1): 383–390. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6139-1>
10. Karolewicz B., Gajda M., Pluta J., Gorniak A. Dissolution study and thermal analysis of fenofibrate–Pluronic F127 solid dispersions. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016;125(2): 751–757. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5013-2>

11. Gorniak A., Gajda M., Pluta J., Czapor-Irzbek H., Karolewicz B. Thermal, spectroscopic and dissolution studies of lovastatin solid dispersions with acetylsalicylic acid. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016;125(2): 777–784. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5279-z>
12. Teixeira C. C. C., Mendonza L. M., Bergamaschi M. M., Queiroz R. H. C., Souza G. E. P., Antunes L. M. G., Freitas L. A. P. Microparticles containing curcumin solid dispersion: stability, bioavailability and anti-inflammatory activity. *AAPS PharmSciTech.* 2016;17(2): 252–261. DOI: <https://doi.org/10.1208/s12249-015-0337-6>
13. Censi R., Gigliobianco M. R., Dubbini A., Malaj L., Di Martino P. New nanometric solid dispersions of glibenclamide in neusilin® UFL2. *AAPS PharmSciTech.* 2016;17(5): 1204–1212. DOI: <https://doi.org/10.1208/s12249-015-0457-z>
14. Punčochová K., Ewing A. V., Gajdošová M., Pekárek T., Beránek J., Kazarian S. G., Štěpánek F. The combined use of imaging approaches to assess drug release from multicomponent solid dispersions. *Pharm. Res.* 2017;34(5): 990–1001. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11095-016-2018-x>
15. Sapkal S. B., Shinde S. A., Darakhe R. A., Shrikhande V. N. Solid dispersion of valsartan for solubility improvement using β -cyclodextrin. *MOJ Bioequiv Availab.* 2018;5(6): 313–319. DOI: <https://doi.org/10.15406/mojbb.2018.05.00121>
16. Akiladevi D., Shanmugapandiyan P., Jebasingh D., Sachinandhan Basak. Preparation and evaluation of paracetamol by solid dispersion technique. *Int. J. Pharm.* 2011;3(1): 188–191. Режим доступа: <https://innovareacademics.in/journal/ijpps/Vol3Issue1/1053.pdf>
17. Краснюк И. И. (мл.), Арзамасцев А. П., Попков В. А., Решетняк В. Ю., Краснюк И. И. *Патент* № 2261087 РФ. 2005.
18. Краснюк И. И. (мл.) Влияние твердых дисперсий на растворимость антибиотиков. *Химико-фармацевтический журнал.* 2009;43(4): 48–50.
19. Краснюк И. И. (мл.) Повышение биодоступности лекарственных форм с применением твердых дисперсий. *Автореферат дисс. ... доктора фарм. наук.* М.: 2010. 48 с. Режим доступа: <https://dlib.rsl.ru/viewer/01004609020#?page=1>
20. Краснюк И. И. (мл.) Определение растворимости синтомицина в твердых дисперсиях. *Химико-фармацевтический журнал.* 2010;44(1): 27–34.
21. Краснюк И. И. (мл.), Лапшова А. С., Хабриев Р. У., Попков В. А., Решетняк В. Ю., Зверева С. О., Краснюк О. И. Изучение растворимости эритромицина из твердых дисперсий. *Химико-фармацевтический журнал.* 2009;43(11): 36–43.
22. Краснюк И. И. (мл.), Лапшова А. С., Хабриев Р. У., Попков В. А., Решетняк В. Ю., Зверева С. О., Краснюк О. И. Повышение растворимости мезапама путем получения его твердых дисперсий. *Химико-фармацевтический журнал.* 2010;44(11): 25–29.
23. Краснюк И. И. (мл.), Манахова О. В., Хабриев Р. У., Попков В. А., Решетняк В. Ю., Краснюк О. И. Повышение растворимости феназепама путём получения его твердых дисперсий. *Химико-фармацевтический журнал.* 2010;44(5): 42–45.
24. Краснюк И. И. (мл.), Попков В. А., Решетняк В. Ю., Сковпень Ю. В. Повышение биодоступности малорастворимых лекарственных веществ с использованием твердых дисперсий. *Российский медицинский журнал.* 2005;6: 34–37.
25. Краснюк И. И. (мл.), Попков В. А., Решетняк В. Ю., Сковпень Ю. В. Влияние твердых дисперсий на растворимость лекарственных веществ. *Фармация.* 2004;1: 17–21.
26. Краснюк И. И. (мл.), Тарханова В. В. Повышение растворимости оксазепамы с применением вспомогательных веществ (полиэтиленгликолей). *Военно-медицинский журнал.* 2009;330(3): 69–70.
27. Краснюк И. И. (мл.), Хабриев Р. У., Попков В. А., Решетняк В. Ю., Лапшова А. С. Применение твердых дисперсий в лечении и профилактике инфекционных заболеваний. *Российский медицинский журнал.* 2009;2: 42–44.
28. Попков В. А., Решетняк В. Ю., Краснюк И. И., Сковпень Ю. В. Твердые дисперсии с полиэтиленгликолями в фармации. *Фармация.* 2005;3: 39–42.
29. Хабриев Р. У., Попков В. А., Краснюк И. И., Краснюк И. И. (мл.) Основные принципы классификации лекарственных форм. *Химико-фармацевтический журнал.* 2009;43(2): 51–56.
30. Хабриев Р. У., Попков В. А., Решетняк В. Ю., Краснюк И. И. (мл.), Манахова О. В. Повышение растворимости ангиопротектора методом твердых дисперсий. *Химико-фармацевтический журнал.* 2009;43(8): 45–49.
31. Душкин А. В., Метелева Е. С., Чистяченко Ю. С., Халиков С. С. Механохимическое получение и свойства твердых дисперсий, образующих водорастворимые супрамолекулярные системы. *Фундаментальные исследования.* 2013;1: 741–749.
32. Душкин А. В., Сунцова Л. П., Халиков С. С. Механохимическая технология для растворимости лекарственных веществ. *Фундаментальные исследования.* 2013;1-2: 448–457.
33. Сунцова Л. П., Метелева Е. С., Душкин А. В. Механохимическое получение и исследование водорастворимых композиций на основе флавоноидов – генистеина, дигидрокверцетина, рутина. *Фундаментальные исследования.* 2014;11–10: 2174–2179.
34. Ковалевская И. В., Рубан О. А., Кутовая О. В. Исследование свойств твердых дисперсий тиоктовой кислоты, полученных жидкофазным методом. *Вестник фармации.* 2018;1(79): 47–53.

35. Ткаченко М. Л., Жнякина Л. Е., Космынин А. С. Физико-химические исследования твердых смесей кофеина и парацетамола. *Химико-фармацевтический журнал*. 2003;37(8): 34–36.

36. Ткаченко М. Л., Жнякина Л. Е., Мощенский Ю. В., Смелова С. Г. Исследование твердых дисперсий ибупрофена с трисамином в качестве гидрофильного носителя. *Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация*. 2007;1: 53–60. Режим доступа: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2007/01/2007-01-09.pdf>

37. Ткаченко М. Л., Жнякина Л. Е., Космынин А. С. Особенности растворения в системе «парацетамол — кислота аминокaproновая». *Химико-фармацевтический журнал*. 2002;36(11): 55–56.

38. Ткаченко М. Л., Смелова С. Г., Жнякина Л. Е., Павлова Л. В. Твердые дисперсии бутадiona с трисамином в качестве гидрофильного носителя. *Фармация*. 2006;3: 31–35.

39. Беязцкая А. В., Краснюк И. И., Краснюк И. И. (мл.), Степанова О. И., Грих В. В., Растопчина О. В., Янкова В. Г. Использование готовых лекарственных препаратов при экстемпоральном изготовлении мягких лекарственных форм. *Фармация*. 2017;4: 28–32.

40. Грих В. В. Разработка лекарственных форм нифедипина с применением твердых дисперсий. *Автореферат дисс. ... канд. фарм. наук*. М.: 2018. 24 с.

41. Грих В. В., Беязцкая А. В., Краснюк И. И. (мл.), Степанова О. И., Краснюк И. И. Изучение растворимости производного 1,4-дигидропиридина в присутствии поливинилпирролидона-10000 в твердых дисперсиях. *«Перспективы развития биологии, медицины и фармации»: Материалы V Международной научной конференции молодых ученых и студентов, 8–9 декабря 2017*. Шымкент: 2017. с. 157.

42. Грих В. В., Краснюк И. И., Беязцкая А. В., Степанова О. И. Изучение растворимости нифедипина в присутствии полиэтиленгликоля в твердых дисперсиях. *«Актуальные проблемы современной медицины и фармации»: Сборник тезисов докладов LXXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных, 2017*, Минск. Минск: БГМУ; 2017. с. 1531.

43. Грих В. В., Краснюк И. И. (мл.), Краснюк И. И., Беязцкая А. В., Степанова О. И., Кошелева Т. М., Овсянникова Л. В., Плахотная О. Н., Король Л. А., Галайко А. Н. Перспективы применения твёрдых дисперсий метилурацила в медицине и фармации. *Фармация*. 2016;5: 9–13.

44. Грих В. В., Краснюк И. И. (мл.), Беязцкая А. В., Степанова О. И., Краснюк И. И., Овсянникова Л. В., Кошелева Т. М. Изучение оптических свойств растворов производного 1,4-дигидропиридина и его

твёрдых дисперсий с полимером. *«Фармобразование»: Материалы VII Международной научно-методической конференции, 28–30 марта 2018, Воронеж*. Воронеж: 2018. с. 423–425.

45. Грих В. В., Краснюк И. И. (мл.), Степанова О. И., Беязцкая А. В., Краснюк И. И., Краснюк О. В. *Патент № 2629843 РФ*. 2017.

46. Грих В. В., Краснюк И. И. (мл.), Степанова О. И., Беязцкая А. В., Краснюк И. И., Атякшин Д. А. *Заявка РФ на изобретение № 2017139594*. 2017.

47. Грих В. В., Краснюк И. И. (мл.), Степанова О. И., Беязцкая А. В., Краснюк И. И., Тарасов В. В., Козин Д. А., Нестеренко Е. Разработка мягких лекарственных форм, содержащих твердые дисперсии. *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2018;1(22): 36–38.

48. Краснюк И. И. (мл.), Беязцкая А. В., Краснюк И. И., Степанова О. И., Овсянникова Л. В., Грих В. В., Алленова Т. М., Одинцова Е. Б. Перспективы применения твёрдых дисперсий с поливинилпирролидоном в медицине и фармации. *Фармация*. 2016;6: 7–11.

49. Краснюк И. И. (мл.), Беязцкая А. В., Никулина О. И., Краснюк И. И., Харитонов Ю. Я., Грих В. В. Биофармацевтические аспекты применения твёрдых дисперсий. В кн.: *Эпоха в фармации*. А. И. Тенцова (ред.) М.: Перо; 2014. с. 62–66.

Информация об авторах

Силаева Софья Юрьевна, аспирант кафедры управления и экономики фармации и фармакогнозии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sophiasilaeva@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3007-6271>

Беленова Алена Сергеевна, к. б. н, ассистент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alenca198322@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9036-7302>

Сливкин Алексей Иванович, д. фарм. н, профессор, заведующий кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: slivkin@pharm.vsu.ru

Чупандина Елена Евгеньевна, д. фарм. н, профессор, заведующий кафедрой управления и экономики фармации и фармакогнозии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: chupandina@vsu.ru

Нарышкин Савва Русланович, аспирант кафедры аналитической, физической и коллоидной химии Института фармации им. А. П. Нелюбина, Первый

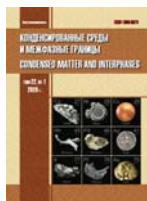
Московский государственный медицинский университет им. И. М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), Москва, Российская Федерация; e-mail: lonely.sloka@yandex.ru.

Краснюк Иван Иванович (мл.), д. фарм. н, профессор, заведующий кафедрой аналитической, физической и коллоидной химии Института фармации им. А. П. Нелюбина, Первый Московский государственный медицинский университет им. И. М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский

Университет), Москва, Российская Федерация; e-mail: krasnyuk.79@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7242-2988>.

Краснюк Иван Иванович, д. фарм. н, профессор, заведующий кафедрой фармацевтической технологии Института фармации им. А. П. Нелюбина, Первый Московский государственный медицинский университет им. И. М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), Москва, Российская Федерация; e-mail: krasnyuki@mail.ru.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2821>

Поступила в редакцию 12.03.2020

Принята к публикации 15.05.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 546.815.56:546.87.22

Синтез и свойства синтетического айкинита $PbCuBiS_3$

© 2020 О. М. Алиев^а, С. Т. Байрамова^б, Д. С. Аждарова^а, Ш. Г. Мамедов^{а,✉}, В. М. Рагимова^а, Т. Ф. Максудова^а

^аИнститут катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан

^бБакинский Европейский Лицей, ул. Ростроповичей, 37, AZ 1001, Баку, Азербайджан

Аннотация

Целью данной работы является синтез и исследование свойств синтетического айкинита, $PbCuBiS_3$. Синтез проводили в откачанных кварцевых ампулах в течение 7–8 ч, максимальная температура составляла 1250–1325 К. Далее образцы охлаждали и выдерживали при 600 К в течение недели. Потом ампулы вскрывали, образцы тщательно перетирали и после плавки отжигали при 600–800 К в зависимости от состава не менее двух недель для приведения образцов в равновесное состояние. Отожженные образцы исследовали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности. РФА проводили на рентгеновском приборе модели D 2 PHASER с использованием CuK_{α} -излучения Ni-фильтр.

Комплексом методов физико-химического анализа изучены разрезы $CuBiS_2$ – PbS , Cu_2S – $PbCuBiS_3$, Bi_2S_3 – $PbCuBiS_3$, $PbBi_2S_4$ – $PbCuBiS_3$, $PbBi_4S_7$ – $PbCuBiS_3$ квазитройной системы Cu_2S – Bi_2S_3 – PbS и построены их фазовые диаграммы. Установлено, что кроме сечения $PbBi_2S_4$ – $PbCuBiS_3$ все разрезы квазибинарные и характеризуются наличием ограниченных областей растворимости на основе исходных компонентов.

При изучении разреза $CuBiS_2$ – PbS установлено образование четверного соединения состава $PbCuBiS_3$, встречающееся в природе в виде минерала айкинита, плавящегося конгруэнтно при 980 К. Установлено, что соединение $PbCuBiS_3$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 1.1632$, $b = 1.166$, $c = 0.401$ нм, прост. группа $R\bar{3}m$, $Z = 4$. Методами ДТА и РФА установлено, что соединение $PbCuBiS_3$ является фазой переменного состава с областью гомогенности от 45 до 52 мол. % PbS . Соединение $PbCuBiS_3$ является дырочным полупроводником с шириной запрещенной зоны $\Delta E = 0.84$ эВ.

Ключевые слова: айкинит, фаза переменного состава, монокристалл, структура, термодинамическая функция, ширина запрещенной зоны.

Для цитирования: Алиев О. М., Байрамова С. Т., Аждарова Д. С., Мамедов Ш. Г., Рагимова В. М., Максудова Т. Ф. Синтез и свойства синтетического айкинита $PbCuBiS_3$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(2): 182–189. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2821>

1. Введение

Минералы обладают специфическими полупроводниковыми, оптическими и электрооптическими свойствами, дающими возможность использовать их в специальных устройствах в качестве полупроводников. Все это определяет большое внимание к синтезу айкинита и выращиванию их монокристаллов.

В настоящее время одним из самых перспективных материалов современной электроники являются халькогенидные фазы типа A_2B_3 . Физико-химические и электрофизические параметры этих материалов легко управляемы и имеют широкий спектр действия. Халькогениды типа A_2B_3 ($A = Sb, Bi$; $B = S, Se, Te$) обладают термоэлектрическими и фотоэлектрическими свойствами. Эти особенности данных материалов создают благо-

✉ Мамедов Шарафат Гаджиага, e-mail: azxim@mail.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

приятные условия для широкого их применения в электронной промышленности [1–7]

Соединение PbCuBiS_3 встречается в природе в виде минерала и кристаллизуется в ромбической сингонии с периодом решетки: $a = 1.1632$, $b = 1.166$, $c = 0.401$ нм, прост. группа Pnma , $Z = 4$ [8–18]. Структура сходна со структурой антимонита K_2CuCl_2 и др. [3] и аналогична структуре бурнонита PbCuSbS_3 и зелигманнита PbCuAsS_3 . Точное распределение атомов Pb и Bi в кристаллической решетке не выяснено. По сравнению с Bi_2S_3 в айкините замена Bi^{+3} на Pb^{+2} компенсируется вхождением одного иона Cu^+ настолько малого по размерам, что он занимает незаполненные промежутки решетки, не искажая ее.

Атомы свинца в структуре айкинита окружены пятью атомами серы с расстояниями от 0.284 до 0.298 нм и еще двумя атомами серы, отстоящими на 0.324 нм, причем получается координация, близкая к октаэдрической, рис. 1.

Широкие экспериментальные исследования по изучению природных минералов показали, что все рассматриваемые соединения упорядочены, составы их ограничены определенной стехиометрией и весьма узкими областями твердых растворов, как это и предполагалось ранее в [19]. По имеющимся данным структура всех этих минералов является производной от структуры висмутита, получающаяся заменой в последнем Bi на Pb с одновременным добавлением атомов Cu в вакантные тетраэдрические позиции $\text{Cu} + \text{Pb} + \text{Bi}$ [8,9]. В структурах этих минералов имеются ленты трех типов [9], комбинированием которых можно прийти к мотивам всех минералов данного ряда: висмутиновая Bi_4S_6 , крупкаитовая $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ и айкинитовая.

Следует отметить, что хотя соотношение между сульфидами металлов $\text{Cu}_2\text{S}:\text{PbS}$ в ряду айкинит – висмутин постоянно и равно 1:2, в селенсодержащем минерале аналогичного состава $\text{Cu}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_8(\text{S}, \text{Se})_{16}$ оно составляет 1:3, что проявляется также в несколько измененном расположении атомов. Основу структурного мотива составляют зигзагообразные ленты из соединенных по ребрам Pb - и Bi -октаэдров, сцепленных между собой парами других октаэдров также с реберной связью. В пустотах этой структуры располагаются дополнительные атомы Pb и Bi в семерной координации. Окружение атомов Cu является промежуточным между тетраэдрическим и плоскотреугольным, расстояния Cu-S составляют 232 нм (3S) и 252 нм (1S) [13, 17].

Ранее нами [20, 25] были синтезированы и изучены физико-химические и физические

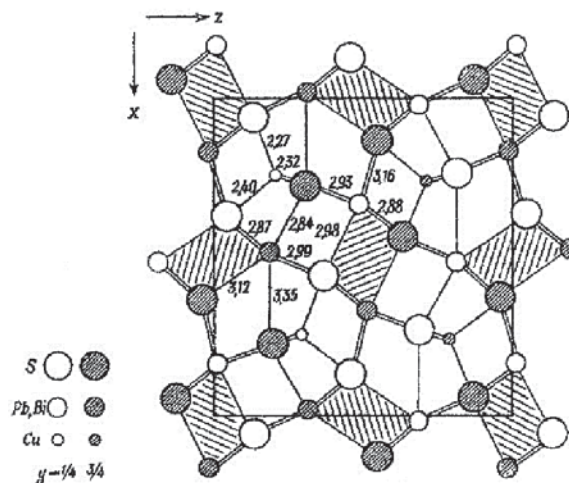


Рис. 1. Кристаллическая структура минерала айкинита PbCuBiS_3 [1]

свойства сложных сульфосолей на базе минерала бурнонита PbCuSbS_3 .

Цель настоящей работы – синтез и изучение свойств синтетического айкинита PbCuBiS_3 .

2. Экспериментальная часть

Четверная сульфосоле PbCuBiS_3 была обнаружена при изучении разреза $\text{CuBiS}_2\text{–PbS}$ квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S–Bi}_2\text{S}_3\text{–PbS}$. Квазитройная система кроме $\text{CuBiS}_2\text{–PbS}$ изучена нами по разрезам $\text{Cu}_3\text{BiS}_5\text{–PbCuBiS}_3$, $\text{CuBi}_3\text{S}_5\text{–PbCuBiS}_3$, $\text{Cu}_2\text{S–PbCuBiS}_3$, $\text{PbBi}_2\text{S}_4\text{–PbCuBiS}_3$, $\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{–PbCuBiS}_3$ и $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{–PbCuBiS}_3$. Положение коннод в системе $\text{Cu}_2\text{S–Bi}_2\text{S}_3\text{–PbS}$ показано на рис. 2.

Четверные сплавы для исследования получали вакуумно-термическим методом из исходных лигатур (CuBiS_2 , PbS , CuBi_2S_4 и др.), предварительно синтезированных из особо чистых элементов ($\text{Cu} - 99.997\%$, $\text{Pb} - 99.994\%$ мас. %, $\text{Bi} - 99.999\%$ мас. %, $\text{S} - 99.9999\%$ мас. %). Максимальная температура составляла 1250–1325 К. Синтез проводили в откачанных кварцевых ампулах в течение 7–8 ч, далее образцы охлаждали и выдерживали при 600 К в течение недели [26]. Потом ампулы вскрывали, образцы тщательно перетирали, и после плавки отжигали при 600–800 К в зависимости от состава не менее двух недель для приведения образцов в равновесное состояние, табл. 1.

Отожженные образцы исследовали методами физико-химического анализа: термический анализ проводили на пирометре Курнакова НТР-73 (скорость нагрева $10^\circ/\text{мин}$, эталон Al_2O_3 , термопара – хромель алюмелевая); рентгенограммы снимали на рентгендифрактометре D-2 PILSENER фирмы Брюкер (CuK_α -излучение, Ni-фильтр); микротвердость образцов измеря-

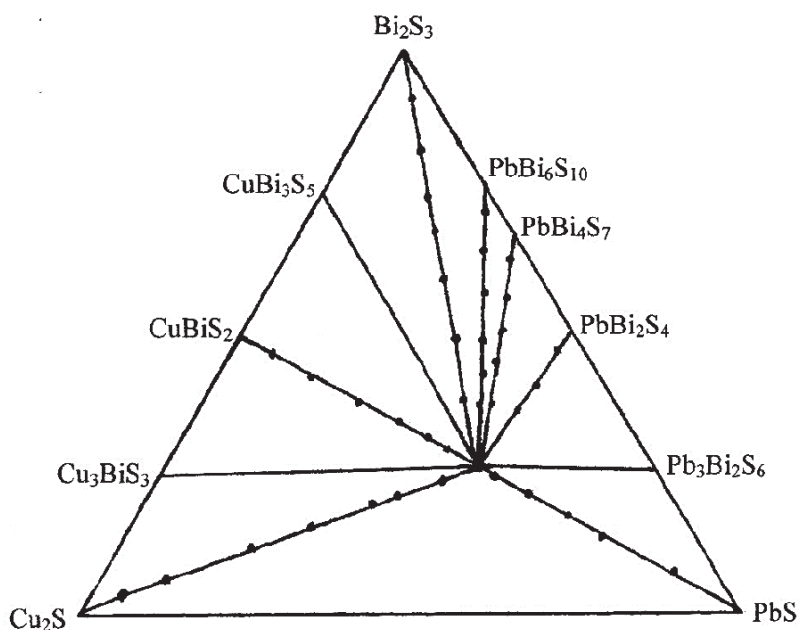


Рис. 2. Положение коннод в системе $PbS-Cu_2S-Bi_2S_3$. Составы синтезированных образцов обозначены черными точками

Таблица 1. Результаты физико-химического анализа сплавов системы $CuSbS_2-PbS$

Состав, мол. % PbS	Тепловые эффекты, К		Микротвердость ($x \cdot 10^7$ Па)	Плотность, г/см ³	Фазовый состав
	Солидуса	Ликвидуса			
0,0	–	780	2200	7.40	$CuBiS_2$ (однофазный)
5,0	715	765	2250	7.38	α
10	650	730	2300	7.32	$\alpha+\beta$
15	650	690	2300	7.30	$\alpha+\beta$
20	650	700	эвтектика	7.28	$\alpha+\beta$
25	650	765	–	7.28	$\alpha+\beta$
30	650	830	1980	7.26	$\alpha+\beta$
40	650	925	1980	7.24	$\alpha+\beta$
45	–	970	1970	7.22	β
50	–	980	1980	7.20	β
52	–	970	1990	–	β
55	815	930	1990	–	$\beta + PbS$
60	810	865	–	7.12	$\beta+ PbS$
65	815	–	эвтектика	7.06	$\beta+ PbS$
70	815	920	720	6.90	$\beta+ PbS$
80	815	1070	720	6.82	$\beta+ PbS$
90	815	1240	720	6.70	$\beta+ PbS$
100	–	1400	720	6.11	PbS (однофазный)

ли на микротвердомере ПМТ-3 (оптимальная нагрузка 0.02 кг), микроструктуру сплавов изучали на микроскопе МИМ-7, плотность определяли пикнометрическим методом.

3. Результаты и обсуждение

Остановимся более подробно на системе $CuSbS_2-PbS$, в которой и обнаружена сульфосоли $PbCuBiS_3$.

Как видно из табл. 1, значение микротвердости, относящееся к четверному соединению PbCuBiS_3 , с обеих сторон от 50 мол. % PbS увеличивается, а при стехиометрическом составе уменьшается. Это показывает, что на основе соединения PbCuBiS_3 существует область гомогенности. По результатам РФА и микроструктурного анализа установлено, что PbCuBiS_3 является фазой переменного состава, растворимость при эвтектической температуре (650 К) составляет 10 мол. %, тогда как при понижении температуры резко сужается, не превышая 7 мол. % PbS при 300 К.

Анализ МСА показал, что за исключением составов 0–7 и 45–52 мол. % PbS , все сплавы двухфазные.

По данным физико-химического анализа построена диаграмма состояния системы CuBiS_2 – PbS , представленная на рис. 3. Как видно из рисунка, система характеризуется наличием сульфосоли PbCuBiS_3 , плавящейся при 980 К конгруэнтно. Координаты эвтектических точек: 20 мол. % PbS 650 К, и 65 мол. % PbS 815 К. РФА показал, что в области концентраций 0–7 мол. % PbS на дифрактограммах наблюдаются только рефлексы, относящиеся к CuBiS_2 . Эти растворы кристаллизуются в ромбической сингонии, и с увеличением концентрации PbS параметры решетки увеличиваются ($a = 0.614 \div 0.620$, $b = 0.391 \div 0.395$, $c = 1.493 \div 1.502$ нм, прост. группа Pnma , $Z = 4$).

В интервале концентрации 7–45 мол. % PbS совместно кристаллизуются α -твердые растворы на основе CuBiS_2 и β -твердые растворы на основе четверной сульфосоли PbCuBiS_3 , а в области концентрации 52–100 мол. % PbS совместно кристаллизуются две фазы ($\beta + \text{PbS}$). Состав 50 мол. % PbS по значениям межплоскостных расстояний и по интенсивности отличается от исходных сульфидов. Расчет рентгенограмм четверного соединения PbCuBiS_3 , а также рентгенограмм исходных сульфидов для сравнения приведен в табл. 2.

Анализ рентгенограмм подтверждает образование в системе CuBiS_2 – PbS четверной сульфосоли PbCuBiS_3 , встречающейся в природе в виде минерала айкинита. Установлено, что сульфосоль кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 1.1632$, $b = 1.166$, $c = 0.4017$ нм, прост. группа Pnma , $Z = 4$.

Разрез Bi_2S_3 – PbCuBiS_3 относится к эвтектическому типу. Состав эвтектической точки, определенной построением треугольника Таммана, составляет 50 мол. % Bi_2S_3 при 800 К. Раство-

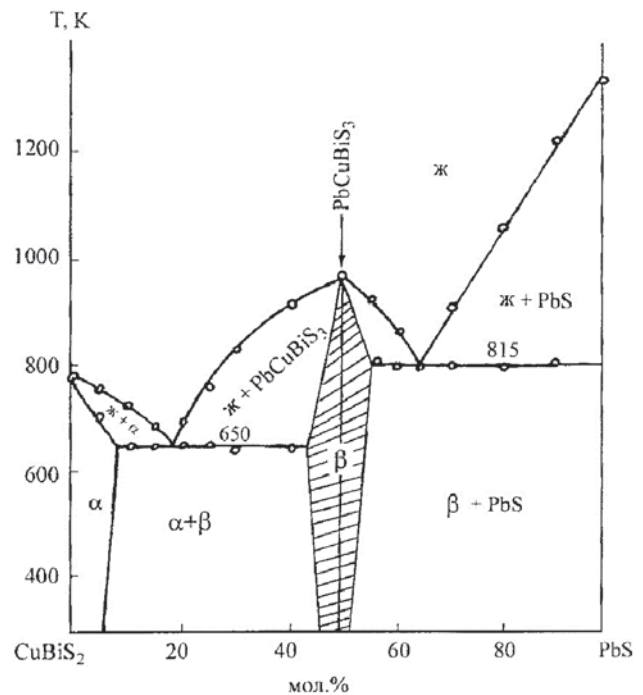


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы CuBiS_2 – PbS

римость на основе Bi_2S_3 составляет 5 мол. %, а на основе PbCuBiS_3 – 7 мол. %, рис. 4а.

Разрез Cu_2S – PbCuBiS_3 также квазибинарный и относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью на основе исходных сульфидов, рис. 4б. Заключение об образовании твердых растворов на основе α -, β - и γ - Cu_2S сделано по результатам методов ДТА и МСА. На термограммах образцов, содержащих 7 и 8 мол. % PbCuBiS_3 , присутствуют тепловые эффекты ниже температуры солидуса, что связано с образованием и распадом твердого раствора на основе γ - Cu_2S . Это подтверждается и данными МСА. В образцах, содержащих от 2 до 5.5 мол. % PbCuBiS_3 , вторая фаза присутствует в виде игольчатых внедрений, а эвтектика отсутствует. В системе Cu_2S – PbCuBiS_3 в интервале концентраций 2.0–90 мол. % PbCuBiS_3 в конденсированном состоянии в равновесии находятся две фазы: α -твердый раствор на основе Cu_2S и β -твердый раствор на основе PbCuBiS_3 , которые хорошо различимы по МСА и образуют между собой эвтектику состава 40 мол. % Cu_2S и $T = 850$ К. Эвтектика в указанном интервале концентраций присутствует на шлифах всех образцов разреза и представлена чередованием игольчатых кристаллов фазы PbCuBiS_3 и овальных кристаллов Cu_2S . На основе α - Cu_2S образуется ограниченный раствор, который при 300 К достигает 2 мол. % PbCuBiS_3 .

Фазовые переходы α - $\text{Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \beta$ - $\text{Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \gamma$ - Cu_2S имеют эвтектодный характер и происходят при

Таблица 2. Межплоскостные расстояния и интенсивности линий CuBiS_2 , PbCuBiS_3 и PbS для сравнения

CuBiS_2		PbCuBiS_3			PbS	
$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	I/I_0	$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	I/I_0	hkl	$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	I/I_0
4.700	8	4.070	4	220	3.790	2
3.200	10	3.770	1	011	3.442	9
3.100	8	3.670	10	130	3.283	3
3.020	10	3.580	7	111, 310	2.965	10
2.810	2	3.180	9	121	2.311	2
2.340	9	2.880	8	040, 221	2.693	10
2.290	4	2.740	2	410	1.780	9
2.160	9	2.680	3	131, 330	1.707	8
1.960	5	2.620	6	311	1.480	5
1.880	7	2.580	1	240	1.359	6
1.800	8	2.560	1	420	1.324	10
1.780	3	2.510	3	231	1.209	8
1.755	3	2.570	2	150	1.141	7
1.655	8	2.170	3	241	1.048	3
1.560	5	2.150	3	250, 421		
1.475	2	2.020	5	440, 051		
1.450	4	1.984	4	431, 151		
1.365	3	1.974	3	530, 112		
1.320	4	1.883	1	202, 600		
1.260	2	1.805	4	441		
1.125	5	1.766	1	351, 133		
1.208	5	1.648	4	042, 170		
1.190	5	1.593	4	270		
1.168	7	1.514	1	370		
1.112	3	1.475	2	171		
1.100	3	1.406	4	740		
		1.380	2	561		
		1.354	2	612		
		1.330	3	003		
		1.278	2	661		
		1.158	1	770		

375 и 580 К соответственно. Тепловые эффекты, относящиеся к $\beta\text{-Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \gamma\text{-Cu}_2\text{S}$, зафиксированы только для сплавов, содержащих 10÷20 мол. % PbCuBiS_3 , поэтому этот переход на рис. 4б отмечен пунктиром.

Разрез $\text{PbBi}_2\text{S}_4 - \text{PbCuBiS}_3$ является частично квазибинарным, что связано с инконгруэнтным характером плавления сульфида PbBi_2S_4 . Растворимость на основе сульфосоли PbCuBiS_3 составляет 8 мол. % при 300 К, а при температуре эвтектики – 15 мол. %. Координаты эвтектической точки, 40 мол. % PbCuBiS_3 и $T = 825$ К.

Разрез $\text{PbBi}_4\text{S}_7 - \text{PbCuBiS}_3$ квазибинарный и относится к эвтектическому типу с ограниченными твердыми растворами. Эвтектика отве-

чает 55 мол. % PbBi_4S_7 и 800 К. Растворимость PbCuBiS_3 в PbBi_4S_7 при эвтектической температуре – 10 мол. %, при 300 К понижается до 5 мол. % PbCuBiS_3 (α -тв. р-р), а растворимость PbBi_4S_7 в четверном сульфиде составляет 18 мол. % при эвтектической температуре и понижается до 10 мол. % PbBi_4S_7 при 300 К (β -тв. р-р).

Монокристаллы PbCuBiS_3 были получены путем направленной кристаллизации стехиометрического расплава в вертикальных кварцевых ампулах. Ампула, имеющая конусообразное дно, помещалась в печь с небольшим температурным градиентом по высоте. После образования расплава проводилось направленное охлаждение со скоростью 4 °/час в течение 48 часов до

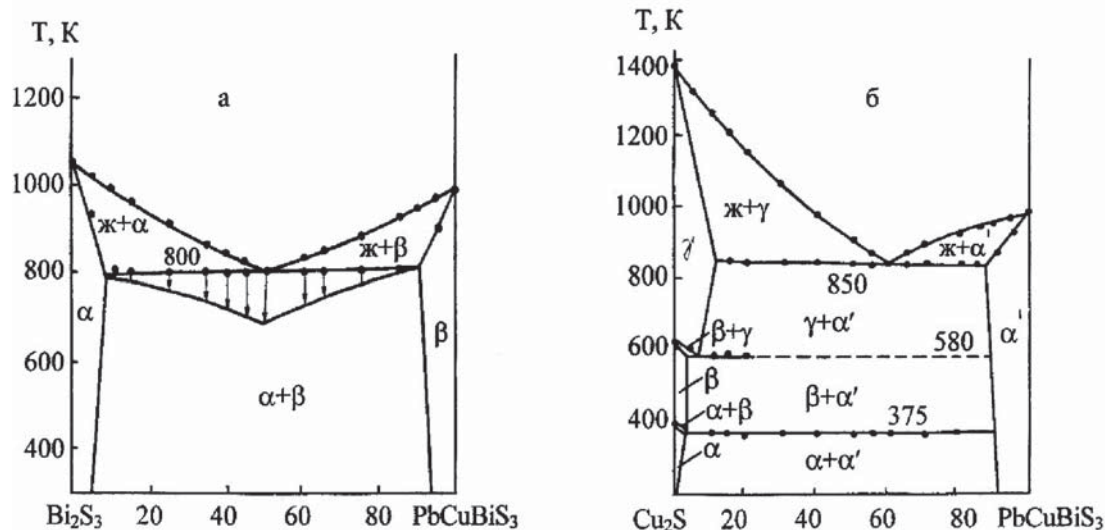


Рис. 4. Фазовые диаграммы систем Bi₂S₃-PbCuBiS₃ (а), Cu₂S-PbCuBiS₃ (б)

тех пор, пока не затвердевал весь расплав, затем печь охлаждалась со скоростью 60 °/час. Таким образом, были получены поликристаллические слитки с большим количеством трещин – однако из них удавалось вырезать монокристаллические участки длиной 1 мм, свободные от видимых дефектов, рис. 5.

Значительно крупнее монокристаллы соединения PbCuBiS₃ были получены аналогичным образом в кварцевых ампулах диаметром 5 мм. Монокристаллы достигали в длину 8–12 мм при диаметре 5 мм. Следует отметить одну особенность соединения PbCuBiS₃: направленная кристаллизация стехиометрического состава без специальных добавок всегда давала слитки, большей частью обладающие дырочной проводимостью. Вполне возможно, что это результат отклонения от стехиометрии вследствие объединения летучих компонентов (серы и висмута). Слиток всегда содержит избыток меди, который в значительных количествах растворяется в соединении и обеспечивает р-тип проводимости. Поэтому любое легирование соединения



Рис. 5. Монокристаллы соединения PbCuBiS₃

PbCuBiS₃ (получены кристаллы PbCuBiS₃, легированные эрбием) при выращивании кристаллов путем направленного охлаждения будет происходить на фоне этого явления.

Вычислены стандартные термодинамические функции соединения PbCuBiS₃: $S_{298}^0 = 253.1 \pm 5$ Дж/(моль.%), $\Delta S_{298}^0 = -14.1 \pm 3$ Дж/моль, $\Delta H_{298}^0 = -270.2 \pm 10$ кДж/моль и $\Delta G_{298}^0 = -266.3 \pm 10$ кДж/моль.

Исследованы спектры фотопроводимости кристаллов как чистого PbCuBiS₃, так и легированного эрбием, выращенных методом направленной кристаллизации из расплава. Спектральные зависимости указанных сульфоселей показаны на рис. 6. Как видно, кристаллы, выращенные методом направленной кристаллизации, имеют примерно одинаковую фоточувствительность, которая при 293 К составляет $I_{св}/I_{т} = 10^5$ при освещении собственным естественным све-

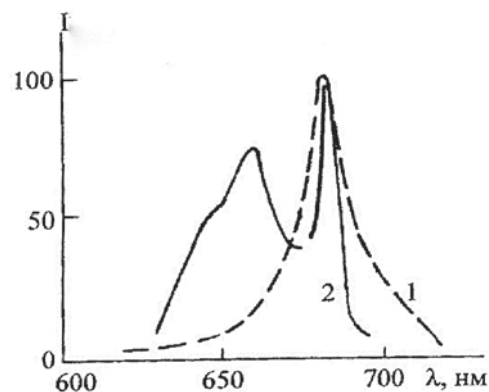


Рис. 6. Спектральная зависимость фотопроводимости PbCuBiS₃ (1) и PbCuBiS₃-Er (2) выращенные по методу направленной кристаллизации

том, а при понижении температуры она растет и достигает 10^5 при 100 К. В кристаллах обоих типов наблюдаются полосы мелких уровней - ловушек с энергией активации 0.25–0.35 эВ, а также уровней ловушек с энергией активации $\Delta E = 0.50$ –0.60 эВ. Ширина запрещенной зоны, вычисленная из фотопроводимости, составляет $\Delta E = 0.84$ –0.91 эВ.

Таким образом, при изучении квазитройной системы Cu_2S - Bi_2S_3 - PbS по разрезам CuBiS_2 - PbS , Cu_2S - PbCuBiS_3 , PbBi_2S_4 - PbCuBiS_3 , PbBi_4S_7 - PbCuBiS_3 и Bi_2S_3 - PbCuBiS_3 установлен характер образования сульфосоли PbCuBiS_3 . Выращены монокристаллы синтетического айкинита PbCuBiS_3 и изучены некоторые его свойства.

4. Выводы

1. Комплексом методов физико-химического анализа изучены разрезы CuBiS_2 - PbS , Cu_2S - PbCuBiS_3 , Bi_2S_3 - PbCuBiS_3 , PbBi_2S_4 - PbCuBiS_3 , PbBi_4S_7 - PbCuBiS_3 квазитройной системы Cu_2S - Bi_2S_3 - PbS и построены их фазовые диаграммы. Установлено, что кроме сечения PbBi_2S_4 - PbCuBiS_3 все разрезы квазибинарные и характеризуются наличием ограниченных областей растворимости на основе исходных компонентов.

2. При изучении разреза CuBiS_2 - PbS установлено образование четверного соединения состава PbCuBiS_3 , встречающееся в природе в виде минерала айкинита, плавящегося конгруэнтно при 980 К. Установлено, что соединение PbCuBiS_3 кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки $a = 1.1632$, $b = 1.166$, $c = 0.401$ нм, прост. группа Pnma , $Z = 4$.

3. Методом направленной кристаллизации выращены монокристаллы PbCuBiS_3 , изучена спектральная зависимость фотопроводимости. Установлено, что соединение PbCuBiS_3 обладает фоточувствительностью в видимой области спектра.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Zhang Y-X., Ge Z-H., Feng J. Enhanced thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ via introducing Bi_2S_3 and $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}$ core-shell nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;727: 1076–1082. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.224>

2. Mahuli N., Saha D., Sarkar S. K. Atomic layer deposition of p-type Bi_2S_3 . *Journal of Physical Chemist-*

ry C. 2017;121(14): 8136–8144. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12629>

3. Ge Z-H, Qin P., He D, Chong X., Feng D., Ji Y-H., Feng J., He J. Highly enhanced thermoelectric properties of $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ nano composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017;9(5): 4828–4834. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14803>

4. Savory C. N., Ganose A. M., Scanlon D. O. Exploring the PbS - Bi_2S_3 series for next generation energy conversion materials. *Chemistry of Materials*. 2017;29(12): 5156–5167. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00628>

5. Li X., Wu Y, Ying H., Xu M., Jin C., He Z., Zhang Q., Su W., Zhao S. In situ physical examination of Bi_2S_3 nanowires with a microscope. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;798: 628–634. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.319>

6. Patila S. A., Hwanga Y-T., Jadhav V. V., Kim K. H., Kim H-S. Solution processed growth and photoelectrochemistry of Bi_2S_3 nanorods thin film. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*. 2017;332: 174–181. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.07.037>

7. Yang M., Luo Y. Z., Zeng M. G., Shen L., Lu Y. H., Zhou J., Wang S. J., Souf I. K., Feng Y. P. Pressure induced topological phase transition in layered Bi_2S_3 . *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017;19(43): 29372–29380. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CP04583B>

8. Kohatsu I., Wuensch B. J. The crystal structure of aikinite, PbCuBiS_3 . *Acta Crystallogr.* 1971;27(6): 1245–1252. DOI: <https://doi.org/10.1107/s0567740871003819>

9. Ohmasa M., Nowacki W. A redetermination on the crystal structure of aikinite ($\text{BiS}_2/\text{S}/\text{Cu}^{\text{IV}}\text{Pb}^{\text{VII}}$). *Z. Kristallogr.* 1970;132(1-6): 71–86. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1970.132.1-6.71>

10. Strobel S., Sohleid T. Three structures for strontium copper (I) lanthanidis (III) selinides SrCuMeSe_3 ($\text{M} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$). *J. Alloys and Compounds*. 2006;418(1–2): 80–85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.090>

11. Сикерина Н. В., Андреев О. В. Кристаллическая структура соединений SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Lu}$). *Журн. неорганической химии*. 2007;52(4): 641–644. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9594111>

12. Edenharter A., Nowacki W., Takeuchi Y. Verfeinerung der kristallstruktur von Bournonit [$(\text{SbS}_3)_4/\text{Cu}_2^{\text{IV}}\text{Pb}^{\text{VII}}\text{Pb}^{\text{VIII}}$] und von seligmannit [$(\text{AsS}_3)_2/\text{Cu}_2^{\text{IV}}\text{Pb}^{\text{VII}}\text{Pb}^{\text{VIII}}$]. *Z. Kristallogr.* 1970;131(1): 397–417. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1970.131.1-6.397>

13. Каплунник Л. Н. Кристаллические структуры минералов великита, акташита, швацита, теннантита, галхаита, линдстремита-крупкаита и синтетической Pb, Sn сульфосоли. *Автореф. дисс. ... канд. геол.-минер. наук*. М.: Изд-во Моск. ун-та; 1978. 25 с.

Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01007805415>

14. Гасымов В. А., Мамедов Х. С. О кристаллохимии промежуточных фаз системы висмутин-айкинит ($\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-CuPbBiS}_3$). *Азерб. хим. журн.* 1976;(1): 121–125. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/fazovye-ravnovesiya-v-sisteme-pbla2s4-pb-bi2s4>

15. Christuk A. E., Wu P., Ibers J. A. New quaternary chalcogenides BaLnMQ_3 (Ln – Rare Earth; M = Cu, Ag; Q = S, Se). *J. Solid State Chem.* 1994;110(2): 330–336. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1176>

16. Wu P., Ibers J. A. Synthesis of the new quaternary sulfides $\text{K}_2\text{Y}_4\text{Sn}_2\text{S}_{11}$ and BaLnAgS_3 (Ln = Er, Y, Gd) and the Structures of $\text{K}_2\text{Y}_4\text{Sn}_2\text{S}_{11}$ and BaErAgS_3 . *J. Solid State Chem.* 1994;110(1): 156–161. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1150>

17. Победимская Е. А., Каплунник Л. Н., Петрова И. В. Кристаллохимия сульфидов. *Итоги науки и техники. Серия кристаллохимия.* М.: Изд-во АН СССР. 1983; 17: 164 с.

18. Gulay L. D., Shemet V. Ya., Olekseyuk I. D. Investigation of the $\text{R}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-PbS}$ (R = Y, Dy, Ho and Er) systems. *J. Alloys and Compounds.* 2007;43(1–2): 77–84. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.029>

19. Костов И., Миначева-Стефанова И. *Сульфидные минералы.* М.: Мир; 1984. 281с.

20. Алиева Р. А., Байрамова С. Т., Алиев О. М. Диаграмма состояния систем $\text{CuSbS}_2\text{-PbS}$ (M = Pb, Eu, Yb). *Неорган. материалы.* 2010;46(7): 703–706. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168510070022>

21. Байрамова С. Т., Багиева М. Р., Алиев О. М., Рагимова В. М. Синтез и свойства структурных аналогов минерала бурнонита. *Неорган. материалы.* 2011;47(4): 345–348. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168511040054>

22. Байрамова С. Т., Багиева М. Р., Алиев О. М. Взаимодействие в системах $\text{CuAsS}_2\text{-PbS}$. *Неорган. материалы.* 2011;47(3): 231–234. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168511030046>

23. Aliev O. M., Ajdarova D. S., Bayramova S. T., Ragimova V. M. Nonstoichiometry in PbCuSbS_3 . *Azerb. chem. journal.* 2016;(2): 51–54. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/nonstoichiometry-in-pbcusbs3-compound>

24. Aliev O. M., Ajdarova D. S., Agayeva R. M., Ragimova V. M. Phaseformation in quasiternary system $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$. *Intern Journal of Application and Fundamental Research.* 2016;(12): 1482–1488. Режим доступа: https://applied-research.ru/pdf/2016/2016_12_8.pdf

25. Алиев О. М., Аждарова Д. С., Агаева Р. М., Максудова Т. Ф. Фазообразование на разрезах $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{PbSb}_2\text{S}_4, \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})\text{-PbCuSbS}_3$ квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3\text{-PbS}$ и физические свойства твердых растворов $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuSbS}_3)_x$. *Неорган. материалы.* 2018;54(12): 1275–1280. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168518120014>

26. Рзагулуев В. А., Керимли О. Ш., Аждарова Д. С., Мамедов Ш. Г., Алиев О. М. Фазовые равновесия в системах $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$ и $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2019; 21(4): 544–551. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2365>

Информация об авторах

Алиев Озбек Мисирхан, д. х. н., профессор, Институт Катализа и Неорганической Химии им. Академика М.Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru.

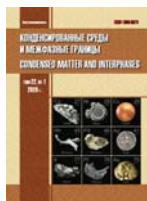
Байрамова Сабина Телман, д. фил. по хим., Бакинский Европейский Лицей, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru.

Аждарова Дильбар Самед, д. х. н., гл. н. с., Институт Катализа и Неорганической Химии им. Академика М. Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru.

Рагимова Валида Мурад, д. фил. по хим., доцент, введ. н. с., Институт Катализа и Неорганической Химии им. Академика М. Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru.

Мамедов Шарафат Гаджиага, д. фил. по хим., доцент, с. н. с., Институт Катализа и Неорганической Химии им. Академика М. Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1624-7345>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2822>

Поступила в редакцию 30.01.2020

Принята к публикации 15.04.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 541.64: 546.26

Физические основы межфазной адгезии полимерная матрица – углеродные нанотрубки (нановолокна) нанокомпозитов

©2019 Л. Б. Атлуханова^а, И. В. Долбин^{а,б}, Г. В. Козлов^б

^аДагестанский государственный медицинский университет,
пл. Ленина, 1, Махачкала 367000, Российская Федерация

^бКабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова,
ул. Чернышевского, 173, Нальчик 360004, Российская Федерация

Аннотация

Целью настоящей работы является исследование физического базиса межфазной адгезии в системе полимер – углеродные нанотрубки. Эта цель реализуется на примере нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки (нановолокна) в рамках фрактального анализа.

В силу своей высокой степени анизотропии и низкой поперечной жесткости углеродные нанотрубки (нановолокна) формируют в полимерной матрице нанокомпозита кольцеобразные формирования, структурно аналогичные макромолекулярным клубкам разветвленных полимеров. Это обстоятельство позволяет моделировать структуру нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна) как полимерный раствор, используя для этой цели методы фрактальной физической химии. При таком подходе предполагается, что роль макромолекулярных клубков играют кольцеобразные формирования углеродных нанотрубок, а роль растворителя – полимерная матрица. Предложенная модель позволяет выполнить структурный анализ уровня межфазных взаимодействий полимерная матрица-нанонаполнитель или уровня межфазной адгезии. Обнаружено, что большая часть контактов между углеродными нанотрубками и полимерной матрицей, которые определяют указанный уровень, формируются внутри кольцеобразных формирований. В рамках фрактального анализа показано, что снижение радиуса кольцеобразных формирований или их компактизация приводит к росту фрактальной размерности, что затрудняет доступ матричного полимера в их внутренние части. Следствием этого эффекта является уменьшение числа контактов полимер-нанонаполнитель и значительное снижение уровня межфазной адгезии. Альтернативно этот эффект может быть описан как следствие компактизации кольцеобразных формирований, выраженной ростом их плотности. Показана прямая взаимосвязь показателя межфазной адгезии (безразмерного параметра $b_{\text{ад}}$) как с числом контактов полимер-углеродные нанотрубки, так и с объемом кольцеобразных формирований, доступным для проникновения полимера в их внутренние области. Количественный анализ продемонстрировал, что доля контактов, формирующихся на поверхности кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок (нановолокон) составляет только ~ 7–10 %. Предложенная модель позволяет получить взаимосвязь между структурой нанонаполнителя в полимерной матрице и уровнем межфазной адгезии для нанокомпозитов этого класса.

С практической точки зрения результаты позволяют определить структуру углеродных нанотрубок (нановолокон), необходимую для достижения наибольшего уровня межфазной адгезии.

Ключевые слова: нанокомпозит, углеродные нанотрубки (нановолокна), межфазная адгезия, кольцеобразные формирования, фрактальный анализ.

Для цитирования: Атлуханова Л. Б., Долбин И. В., Козлов Г. В. Физические основы межфазной адгезии полимерная матрица – углеродные нанотрубки (нановолокна) нанокомпозитов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(2): 190–196. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2822>

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



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Уровень межфазной адгезии между полимерной матрицей и наполнителем (нанонаполнителем) играет определяющую роль в формировании свойств полимерных композитов (нанокompозитов). Как показано в работах [1–4], высокий уровень межфазной адгезии дает усиление полимерных нанокompозитов, а ее отсутствие приводит к тому, что модуль упругости нанокompозита может стать меньше соответствующего параметра для матричного полимера. В настоящее время углеродные нанотрубки (нановолокна) считаются одним из наиболее перспективных нанонаполнителей для полимеров [5–10]. Как известно [11–13], указанные нанонаполнители формируют в полимерной матрице кольцеобразные структуры, внешне напоминающие макромолекулярные клубки, в силу своей высокой степени анизотропии и низкой поперечной жесткости. Авторы [13] показали, что характеристики указанных кольцеобразных структур оказывают сильное влияние как на уровень межфазной адгезии, так и на свойства полимерных нанокompозитов, наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами). Поэтому целью настоящей работы является исследование физических основ межфазной адгезии в нанокompозитах полипропилен/углеродные нанотрубки (нановолокна).

2. Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) промышленного производства «Каплен» марки 01030. Эта марка ПП имеет показатель текучести расплава 2.3–3.6 г/10 мин (количество материала (в граммах), выдавливаемого через стандартный капилляр экструзионного пластометра (вискозиметра) при определенных условиях и пересчитанного на время течения 10 мин), средневесовую молекулярную массу $\sim (2-3) \times 10^5$ и индекс полидисперсности 4.5.

В качестве нанонаполнителя использованы углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит», имеющие наружный диаметр 20–70 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 2 мкм и более. В исследуемых нанокompозитах ПП/УНТ содержание таунита варьировалось в пределах 0.25–3.0 масс.%. Кроме того, использованы многослойные углеродные нановолокна (УНВ) с числом слоев 20–30 и диаметром 20–30 нм с длиной порядка 2 мкм. Содержание УНВ в нанокompозитах ПП/УНВ варьировалось в пределах 0.15–3.0 масс.%.

Нанокompозиты ПП/УНТ и ПП/УНВ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake модели Reomex RTW 25/42, производство ФРГ. Смешивание выполнено при температуре 463–503 К и скорости вращения шнека 50 об/мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Тайвань) при температуре 503 К и давлении 43 МПа.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводились на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство ФРГ, при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

3. Результаты и обсуждение

Как отмечалось выше, углеродные нанотрубки (нановолокна) формируют в полимерной матрице нанокompозита кольцеобразные структуры, внешне похожие на макромолекулярные клубки [11–15]. Это обстоятельство позволяет использовать для их теоретического описания хорошо разработанные методы как классической [6], так и фрактальной [16] физической химии полимерных растворов. В этом случае углеродные нанотрубки (нановолокна) моделируются как макромолекулярные клубки, а полимерная матрица – как растворитель. В рамках фрактального анализа было показано [16], что количество контактов УНТ (УНВ) и полимерной матрицы n по аналогии с полимерными растворами можно определить следующим образом:

$$n \sim R_{\text{CNT}}^{D_f^{\text{PP}}}, \quad (1)$$

где R_{CNT} – радиус кольцевых структур УНТ (УНВ), D_f^{PP} – фрактальная размерность макромолекулярных клубков матричного полимера (в рассматриваемом случае – ПП), которые в данном случае играют роль молекул растворителя. Величину R_{CNT} можно определить в рамках перколяционной модели с помощью следующего уравнения [17]:

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

где φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, L_{CNT} и r_{CNT} – длина и радиус углеродной нанотрубки (нановолокна), соответственно.

Величину φ_n можно определить согласно хорошо известной формуле [1]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (3)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, оцениваемая для наночастиц следующим образом [1]:

$$\rho_n = 188(D_{\text{CNT}})^{1/3}, \text{ кг/м}^3, \quad (4)$$

где D_{CNT} – диаметр углеродной нанотрубки (нановолокна), который дается в нм.

Размерность D_f^{PP} определяется для линейных полимеров следующим образом [19]:

$$D_f^{\text{PP}} = \frac{2d_f}{3}, \quad (5)$$

где d_f – фрактальная размерность структуры нанокompозита (по существу, его полимерной матрицы), определяемая согласно уравнению [18]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu), \quad (6)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$), ν – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью следующего соотношения [18–20]:

$$\frac{\sigma_y}{E_n} = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)}, \quad (7)$$

где σ_y и E_n – предел текучести и модуль упругости нанокompозита соответственно.

Как известно [16], в случае полимерных растворов растворитель проникает внутрь макромолекулярного клубка, и этот процесс контролируется объемом клубка, доступным для проникновения молекул растворителя. Поскольку и макромолекулярный клубок [16], и кольцеобразные структуры УНТ (УНВ) [13, 21, 22] являются фрактальными объектами, то объем последних V_{CNT} можно определить следующим образом [23]:

$$V_{\text{CNT}} = R_{\text{CNT}}^{D_f^{\text{CNT}}} \eta^{d-D_f^{\text{CNT}}}, \quad (8)$$

где D_f^{CNT} – фрактальная размерность кольцеобразных структур УНТ (УНВ), η – линейный масштаб измерения, который в дальнейшем принят равным среднему диаметру УНТ, т. е. 45 нм.

Для оценки размерности D_f^{CNT} использована следующая методика [14, 15]. Расчет величины R_{CNT} согласно уравнению (2) показал ее снижение по мере роста φ_n . При наибольших из ис-

пользованных значениях φ_n , соответствующих $W_n = 3.0$ масс.%, указанные зависимости имеют тенденцию выхода на асимптотическую ветвь, что предполагает достижение кольцеобразными структурами УНТ или УНВ своих минимальных значений R_{CNT} . По аналогии с макромолекулярными клубками это означает достижение максимально плотной кольцеобразной структуры с максимальным предельным значением ее фрактальной размерности D_f^{CNT} (D_f^{lim}), которая определяется согласно уравнению [24, 25]:

$$D_f^{\text{lim}} = \frac{4(d+1)}{7}. \quad (9)$$

Для $d = 3$ величина $D_f^{\text{lim}} = 2.286$.

Далее для оценки величины D_f^{CNT} можно использовать модель необратимой агрегации, которая описывает процессы полимеризации (формирование макромолекулярного клубка) и дает следующее соотношение для определения радиуса агрегата частиц R_{ag} [26–29]:

$$R_{\text{ag}} \sim c_0^{-1/(d-D_f)}, \quad (10)$$

где c_0 – исходная концентрация агрегирующихся частиц, D_f – фрактальная размерность агрегата.

Коэффициент в соотношении (10) можно определить при следующих условиях: $R_{\text{ag}} = R_{\text{CNT}}$, $c_0 = \varphi_n$ и $D_f = D_f^{\text{lim}}$. Значения R_{CNT} и φ_n приняты для $W_n = 3.0$ масс.%. Как показали оценки согласно указанному соотношению, величина D_f^{CNT} растет по мере увеличения φ_n (и снижения R_{CNT}) от 1.91 до 2.29 для нанокompозитов ПП/УНТ и от 1.76 до 2.21 для нанокompозитов ПП/УНВ.

Однако в силу хорошо известного эффекта исключенного объема полимер не может занимать весь объем V_{CNT} , а проникает только в его доступную часть, которая определяется доступным объемом кольцеобразных структур $V_{\text{CNT}}^{\text{ac}}$, который рассчитывается следующим образом [23]:

$$V_{\text{CNT}}^{\text{ac}} = V_{\text{CNT}} (3 - D_f^{\text{CNT}}). \quad (11)$$

На рис. 1 приведено соотношение числа контактов УНТ (УНВ) и полимерной матрицы n и доступного для проникновения матричного полимера объема кольцеобразных структур УНТ (УНВ) $V_{\text{CNT}}^{\text{ac}}$ для рассматриваемых нанокompозитов. Как можно видеть, между указанными параметрами наблюдается линейная корреляция, проходящая через начало координат и описываемая следующим эмпирическим уравнением:

$$n = 12,1V_{\text{CNT}}^{\text{ac}}, \quad (12)$$

если линейные размеры в соотношениях (1) и (8) даются в мкм.

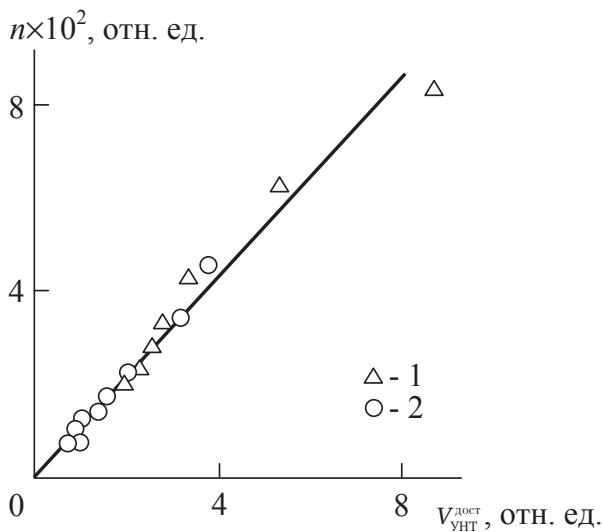


Рис. 1. Соотношение числа контактов нанонаполнитель-полимерная матрица n и доступного объема кольцеобразных структур УНТ (УНВ) V_{CNT}^{ac} для нанокомпозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

Таким образом, как и следовало ожидать, число контактов нанонаполнитель-полимерная матрица n контролируется объемом кольцеобразных структур V_{CNT}^{ac} , доступным для проникновения полимера, который в рассматриваемом случае трактуется как растворитель.

Как известно [1], плотность фрактального объекта (в рассматриваемом случае – кольцеобразных структур УНТ (УНВ)) ρ_{CNT} дается следующим уравнением:

$$\rho_{CNT} = \rho_{dens} \left(\frac{R_{CNT}}{0} \right)^{D_f^{CNT} - d}, \quad (13)$$

где ρ_{dens} – плотность материала, из которого состоит фрактальный объект, в компактном состоянии (т. е., при $D_f^{CNT} = d$), которая в рассматриваемом случае равна 2700 кг/м^3 [1], a – нижний линейный масштаб фрактального поведения, принятый равным D_{CNT} .

На рис. 2 приведены зависимости $n(\rho_{CNT})$ для рассматриваемых нанокомпозитов, из которых следует, что при одинаковых $\rho_{УНТ}$ величина n ниже для УНВ по сравнению с УНТ. Такое различие следует отнести на счет меньшего диаметра УНВ по сравнению с УНТ, что создает меньшие промежутки между УНВ, а это затрудняет доступ макромолекулярных клубков ПП внутрь кольцеобразных структур, поскольку диаметры указанного клубка и УНВ сравнимы.

Уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах можно оценить с помощью безразмерного параметра b_α , который определяет-

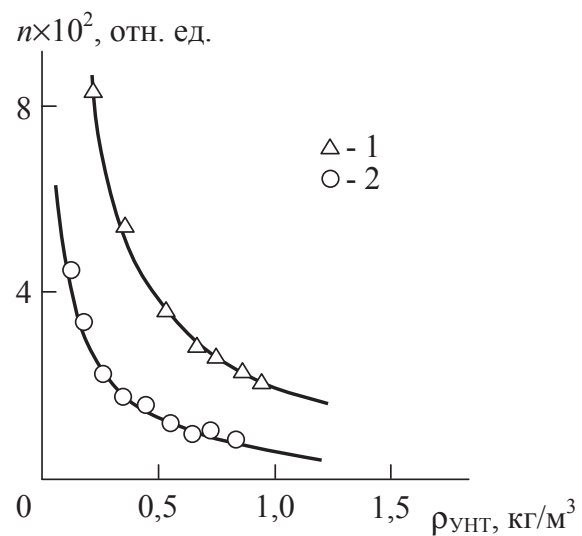


Рис. 2. Зависимости числа контактов нанонаполнитель-полимерная матрица n от плотности кольцеобразных структур УНТ (УНВ) $\rho_{УНТ}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

ся согласно следующему перколяционному соотношению [1]:

$$\frac{E_n}{\#_m} = 1 + 11(c\phi_n b_\alpha)^{1,7}, \quad (14)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита), c – постоянный коэффициент, равный для УНТ примерно 2.86 [1].

Параметр b_α позволяет не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, величина $b_\alpha = 0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_\alpha = 1.0$ определяет совершенную (по Кернеру) адгезию, а условие $b_\alpha > 1.0$ дает критерий реализации эффекта наноадгезии [1].

На рис. 3 приведена зависимость параметра b_α от величины n для нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ. Как и следовало ожидать, наблюдается повышение уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_α , по мере роста числа контактов полимерная матрица-нанонаполнитель. Отметим две особенности графиков, приведенных на рис. 3. Во-первых, наклон линейного графика $b_\alpha(n)$ больше для УНВ по сравнению с УНТ. Как известно [1, 30], величина b_α является функцией как структурного фактора, т. е. n , так и уровня физических и/или химических взаимодействий полимерная матрица-нанонаполнитель. Более высокий наклон графика $b_\alpha(n)$ для УНВ, предполагающий более высокие значения

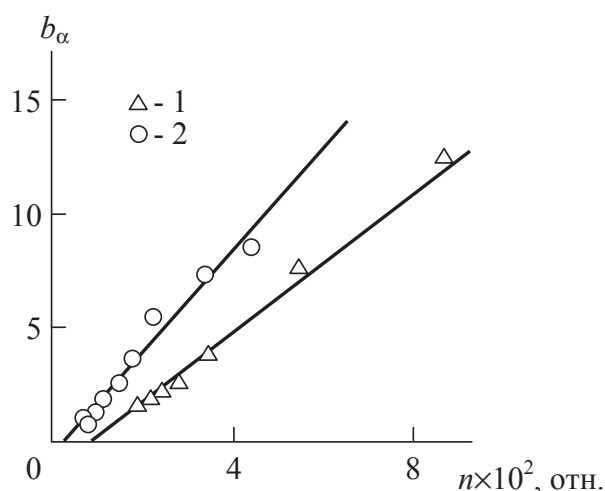


Рис. 3. Зависимости параметра b_α от числа контактов нанонаполнитель-полимерная матрица n для нанокompозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

b_α для УНВ по сравнению с УНТ, означает более сильные физические и/или химические взаимодействия ПП-УНВ по сравнению с ПП-УНТ. Вторых, графики $b_\alpha(n)$ экстраполируются к $b_\alpha = 0$ при ненулевых значениях n . Это означает, что для реализации условия $b_\alpha > 0$, т. е. реализации межфазной адгезии, требуется получение конечного и отличного от нуля числа контактов полимерная матрица-нанонаполнитель.

И, наконец, на рис. 4 приведена зависимость $b_\alpha^{1/2}(V_{\text{CNT}}^{\text{ac}})$ для рассматриваемых нанокompозитов (такая форма указанной зависимости выбрана с целью ее линеаризации). Как можно видеть, наблюдается рост b_α по мере увеличения $V_{\text{CNT}}^{\text{ac}}$, что и ожидалось (см. рис. 1 и 3). Вновь величина b_α при сравнимых $V_{\text{CNT}}^{\text{ac}}$ выше для УНВ по сравнению с УНТ по указанным выше причинам. Наиболее интересной особенностью зависимостей $b_\alpha^{1/2}(V_{\text{CNT}}^{\text{ac}})$ является их экстраполяция к ненулевой величине $b_\alpha^{1/2} \approx 0.7$ ($b_\alpha \approx 0.5$) при $V_{\text{CNT}}^{\text{ac}} = 0$. Следовательно, контакты полимерная матрица-углеродные нанотрубки (нановолокна) на поверхности кольцеобразных структур последних составляют только относительно небольшую часть от их максимального числа (~ 7–10 %), а в основном уровень межфазной адгезии определяется контактами полимера, проникающего внутрь кольцеобразных структур УНТ (УНВ). Поэтому уменьшение радиуса указанных структур R_{CNT} и их соответствующая компактизация приводит к снижению параметра b_α . Отметим, что эффект наноадгезии ($b_\alpha > 1.0$) может быть реализован только в случае проникновения полимера внутрь кольцеобразных структур УНТ (УНВ).

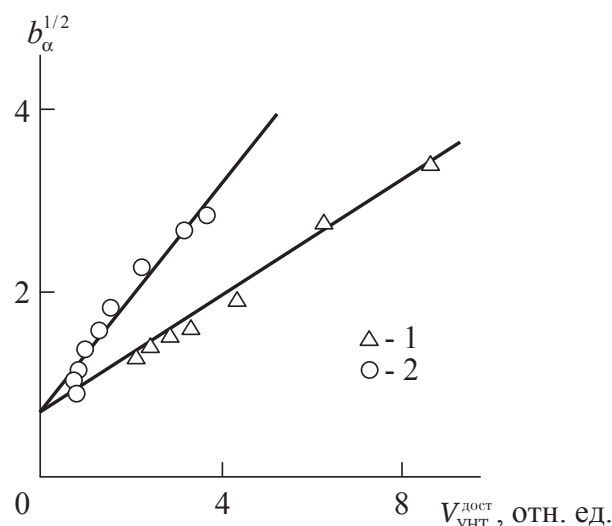


Рис. 4. Зависимости параметра b_α от доступного объема кольцеобразных структур УНТ (УНВ) $V_{\text{CNT}}^{\text{ac}}$ для нанокompозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

Важно отметить, что исследованию кривизны углеродных нанотрубок и ее влиянию на свойства нанокompозитов всегда уделялось большое внимание [31–39].

4. Выводы

Таким образом, в настоящей работе предложена структурная модель формирования межфазной адгезии в нанокompозитах полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна), которая рассматривает нанонаполнитель как аналог макромолекулярного клубка, а полимерную матрицу – как аналог растворителя. Такой подход позволил продемонстрировать, что большая часть контактов полимерная матрица-нанонаполнитель, контролирующая уровень межфазной адгезии, формируется внутри кольцеобразных структур углеродных нанотрубок (нановолокон) при проникновении туда полимера. Уменьшение радиуса указанных структур повышает их компактность, ослабляет доступ полимера и, как следствие, снижает уровень межфазной адгезии.

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. Mikitaev A. K., Kozlov G. V., Zaikov G. E. *Polymer Nanocomposites: Variety of structural forms and applications*. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008. 319 p.

2. Kozlov G. V., Dolbin I. V. Transfer of mechanical stress from polymer matrix to nanofiller in dispersion-filled nanocomposites. *Inorganic Mater.: Appl. Res.* 2019;10(1): 226–230. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2075113319010167>
3. Dolbin I. V., Karnet Yu. N., Kozlov G. V., Vlasov A. N. Mechanism of growth of interfacial regions in polymer/carbon nanotube nanocomposites. *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An Intern. J.* 2018;10(3): 213–220. DOI: <https://doi.org/10.1615/CompMechCompIntJ.2018029234>
4. Kozlov G. V., Dolbin I. V. The effect of uniaxial extrusion of the degree of reinforcement of nanocomposites polyvinyl chloride/boron nitride. *Inorganic Mater.: Appl. Res.* 2019;10(3): 642–646. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2075113319030183>
5. Moniruzzaman M., Winey K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules.* 2006;39(16): 5194–5206. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma060733>
6. Thostenson E. T., Li C., Chou T.-W. Nanocomposites in context. *Composites Sci. Techn.* 2005;65(2): 491–516. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compsci-tech.2004.11.003>
7. Kozlov G. V., Dolbin I. V. The description of elastic modulus of nanocomposites polyurethane/graphene within the framework of modified blends rule. *Materials Physics and Mechanics.* 2018;40(2): 152–157. DOI: https://doi.org/10.118720/MPM.4022018_3
8. Козлов Г. В., Долбин И. В. Фрактальная модель переноса механического напряжения в нанокompозитах полиуретан / углеродные нанотрубки. *Письма о материалах.* 2018;8(1): 77–80. DOI: <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2018-1-77-80>
9. Kozlov G. V., Dolbin I. V., Koifman O. I. A fractal model of reinforcement of carbon polymer–nanotube composites with ultralow concentrations of nanofiller. *Doklady Physics.* 2019;64(5): 225–228. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1028335819050021>
10. Козлов Г. В., Долбин И. В. Структурная модель эффективности ковалентной функционализации углеродных нанотрубок. *Известия высших учебных заведений, Серия Химия и химическая технология.* 2019;62(10): 118–123. DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196210.5962>
11. Schaefer D. W., Justice R. S. How nano are nanocomposites? *Macromolecules.* 2007;40(24): 8501–8517. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma070356w>
12. Atlukhanova L. B., Kozlov G. V., Dolbin I. V. Structural model of frictional processes for polymer/carbon nanotube nanocomposites. *Journal of Friction and Wear.* 2019;40(5): 475–479. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068366619050027>
13. Yanovsky Yu. G., Kozlov G. V., Zhirikova Z. M., Aloe V. Z., Karnet Yu. N. Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media. *Nanomechanics. Sci. Technol.: An Intern. J.* 2012;3(2): 99–124. DOI: <https://doi.org/10.1615/NanomechanicsSciTechnolIntJ.v.3.i2.10>
14. Козлов Г. В., Долбин И. В. Влияние взаимодействий нанонаполнителя на степень усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. *Нано- и микросистемная техника.* 2018;20(5): 259–266. DOI: <https://doi.org/10.17587/nmst.20.259-266>
15. Kozlov G. V., Dolbin I. V. Interrelation between elastic moduli of filler and polymethyl methacrylate-carbon nanotube nanocomposites. *Glass Physics and Chemistry.* 2019;45(4): 277–280. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1087659619040060>
16. Kozlov G. V., Dolbin I. V., Zaikov G. E. *The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts.* Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2014; 316 p.
17. Bridge B. Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity of fibre-loaded conductive polymer composites. *J. Mater. Sci. Lett.* 1989;8(2): 102–103. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00720265>
18. Kozlov G. V., Zaikov G. E. *Structure of the Polymer Amorphous State.* Utrecht, Boston: Brill Academic Publishers; 2004. 465 p.
19. Puertolas J. A., Castro M., Morris J. A., Rios R., Anson-Casaos A. Tribological and mechanical properties of grapheme nanoplatelet/PEEK composites. *Carbon.* 2019;141(1): 107–122. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.036>
20. Zhang M., Zhang W., Jiang N., Futaba D. N., Xu M. A general strategy for optimizing composite properties by evaluating the interfacial surface area of dispersed carbon nanotubes by fractal dimension. *Carbon.* 2019;154(2): 457–465. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.08.017>
21. Kozlov G. V., Dolbin I. V. Effect of a nanofiller structure on the degree of reinforcement of polymer–carbon nanotube nanocomposites with the use of a percolation model. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics.* 2018;59(4): 765–769. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0021894418040259>
22. Kozlov G. V., Dolbin I. V. Structural interpretation of variation in properties of polymer/carbon nanotube nanocomposites near the nanofiller percolation threshold. *Technical Physics.* 2019;64(10): 1501–1505. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063784219100128>
23. Kozlov G. V., Zaikov G. E. *The structural stabilization of polymers: Fractal Models.* Leiden, Boston: Brill Academic Publishers; 2006. 345 p.
24. Kozlov G. V., Dolbin I. V. Modeling of carbon nanotubes as macromolecular coils. Melt viscosity. *High Temperature.* 2018;56(5): 830–832. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0018151X18050176>

25. Kozlov G. V., Dolbin I. V. Viscosity of a melt of polymer/carbon nanotube nanocomposites. An analogy with a polymer solution. *High Temperature*. 2019;57(3): 441–443. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0018151X19030088>
26. Kozlov G. V., Dolbin I. V. The simulation of carbon nanotubes as macromolecular coils: Interfacial adhesion. *Materials Physics and Mechanics*. 2017;32(2): 103–107. DOI: <https://doi.org/10.18720/MPM.3222017-1>
27. Kozlov G. V., Dolbin I. V. Fractal model of the nanofiller structure affecting the degree of reinforcement of polyurethane–carbon nanotube nanocomposites. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. 2018;59(3): 508–510. DOI: <https://doi.org/10.1134/S002189441803015X>
28. Dolbin I. V., Kozlov G. V. Structural version of Ostwald-de Waele equation: Fractal treatment. *Fluid Dynamics*. 2019;54(2): 288–292. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0015462819010051>
29. Atlukhanova L. B., Kozlov G. V., Dolbin I. V. The correlation between the nanofiller structure and the properties of polymer nanocomposites: fractal model. *Inorganic Mater.: Appl. Res.* 2020;11(1): 188–191. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2075113320010049>
30. Kozlov G. V., Yanovskii Yu. G., Zaikov G. E. *Structure and properties of particulate-filled polymer composites: the fractal analysis*. New York: Nova Science Publishers, Inc.; 2010. 282 p.
31. Shaffer M. S. P., Windle A. H. Analogies between polymer solutions and carbon nanotube dispersions. *Macromolecules*. 1999;32(2): 6864–6866. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma990095t>
32. Yi Y. B., Berhan L., Sastry A. M. Statistical geometry of random fibrous networks revisited: waviness, dimensionality and percolation. *Journal of Applied Physics*. 2004;96(7): 1318–1327. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1763240>
33. Berhan L., Sastry A. M. Modeling percolation in high-aspect-ratio fiber systems. I. Soft-core versus hard-core models. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. 2007;75(23): 041120. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.75.041120>
34. Shi D.-L., Feng X.-Q., Huang Y.Y., Hwang K.-C., Gao H. The effect of nanotube waviness and agglomeration on the elastic property of carbon nanotube-reinforced composites. *Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME*. 2004;126(2): 250–257. DOI: <https://doi.org/10.1115/1.1751182>
35. Lau K.-T., Lu M., Liao K. Improved mechanical properties of coiled carbon nanotubes reinforced epoxy nanocomposites. *Composites. Part A*. 2006;37(6): 1837–1840. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.09.019>
36. Martone A., Faiella G., Antonucci V., Giordano M., Zarrelli M. The effect of the aspect ratio of carbon nanotubes of their effective reinforcement modulus in an epoxy matrix. *Composites Sci. Techn.* 2011;71(8): 1117–1123. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.04.002>
37. Shao L. H., Luo R. Y., Bai S. L., Wang J. Prediction of effective moduli of carbon nanotube – reinforced composites with waviness and debonding. *Composite Struct.* 2009;87(3): 274–281. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2008.02.011>
38. Omid M., Hossein Kokni D. T., Milani A. S., Seethaller R. J., Arasteh R. Prediction of the mechanical characteristics of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using a new form of the rule of mixtures. *Carbon*. 2010;48(11): 3218–3228. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.007>
39. Shady E., Gowayed Y. Effect of nanotube geometry on the elastic properties of nanocomposites. *Composites Sci. Techn.* 2010;70(10): 1476–1481. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.04.027>

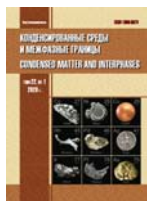
Информация об авторах

Атлуханова Луиза Бремовна, к. п. н., доцент кафедры биофизики, информатики и медаппаратуры, Дагестанский государственный медицинский университет, Махачкала, Российская Федерация; e-mail: bremovna77@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5341-3349>.

Долбин Игорь Викторович, к. х. н., доцент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, Нальчик, Российская Федерация; e-mail: i_dolbin@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9148-2831>.

Козлов Георгий Владимирович, с. н. с., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, Нальчик, Российская Федерация; e-mail: i_dolbin@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9503-9113>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2831>

Поступила в редакцию 28.04.2020

Принята к публикации 15.05.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 544.22

Спектрально-люминесцентные свойства тербийсодержащих циркономолибдатов

©2020 Б. Г. Базаров^{a,b}, Р. Ю. Шендрик^{c,d}, Ю. Л. Тушинова^{a,b}, Д. О. Софич^c, Ж. Г. Базарова^a

^aБайкальский институт природопользования СО РАН,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Республика Бурятия, Российская Федерация

^bБурятский государственный университет им. Д. Банзарова,
ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ 670000, Республика Бурятия, Российская Федерация

^cИнститут геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
ул. Фаворского, 1а, Иркутск 664033, Российская Федерация

^dИркутский государственный университет,
бульвар Гагарина, 20, Иркутск 664003, Российская Федерация

Аннотация

К настоящему времени всесторонне изучены двойные молибдаты одно- и четырёхвалентных элементов, достаточно полно исследованы системы с молибдатами одно- и трёхвалентных элементов. Некоторые материалы на основе двойных молибдатов, например, содержащие лантаниды, являются перспективными для лазерной техники и электроники. Между тем, сведения о свойствах, особенно оптических, у молибдатов, содержащих редкоземельные элементы и цирконий, ограничены. Целью данной работы являлось исследование люминесцентных свойств самоактивированных тербийсодержащих циркономолибдатов составов $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$ (1:3) и $Tb_2Zr(MoO_4)_5$ (1:1), кристаллизующихся в двух разных структурных типах.

Порошковые образцы исследуемых молибдатов синтезированы керамической технологией. В работе использованы методы измерения спектров поглощения, возбуждения и люминесценции с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950. Люминесценция возбуждалась ксеноновой лампой ДКСШ-250 мощностью 250 Вт через монохроматор МДР-2 и регистрировалась с помощью двойного монохроматора СДЛ-1 с решеткой 600 штрихов/мм. В работе исследованы оптические свойства новых циркономолибдатов, содержащих ионы Tb^{3+} . В них обнаружена яркая люминесценция в зелёной области спектра, обусловленная переходами внутри 4f-оболочки редкоземельного иона Tb^{3+} , возбуждающегося как в полосах, связанных с 4f-4f переходами, так и в полосе с переносом заряда. Идентифицированы наблюдаемые спектральные линии и полосы люминесценции и возбуждения.

Показано, что положение широкой полосы возбуждения, связанное с переходами «с переносом заряда» от O^{2-} в группах MoO_4^{2-} через связи Mo–O к люминесцентным центрам (Tb^{3+}), не зависит от структуры матрицы. Структура и интенсивность наблюдаемых спектральных линий, свидетельствующие о низкой симметрии кристаллического окружения Tb^{3+} , коррелируют с данными структурного анализа. Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании перспективных люминофоров в зелёной области спектра при ультрафиолетовом возбуждении.

Ключевые слова: твёрдофазный синтез, люминесценция, тербийсодержащий циркономолибдат

Источник финансирования: Исследования выполнены в рамках государственного задания БИП СО РАН, при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 18-08-799а).

Для цитирования: Базаров Б. Г., Шендрик Р. Ю., Тушинова Ю. Л., Софич Д. О., Базарова Ж. Г. Спектрально-люминесцентные свойства тербийсодержащих циркономолибдатов. *Конденсированные среды и межфазные границы* = *Condensed Matter and Interfaces*. 2020;22(2): 197–203. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2831>

✉ Базаров Баир Гармаевич, e-mail: bazbg@rambler.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Лантаноиды люминесцируют в УФ-, видимой и ближней ИК- области, благодаря чему они могут быть использованы в различных областях: лазерной и оптоволоконной технике, медицинской диагностике, а также – для создания сцинтилляторов и люминофоров.

В лантаноидах электроны, находящиеся на $4f$ -оболочке экранированы внешними $5s^2$ - и $5p^6$ -оболочками. В результате этого положение энергетических уровней слабо зависит от окружения, при этом энергетические состояния по-

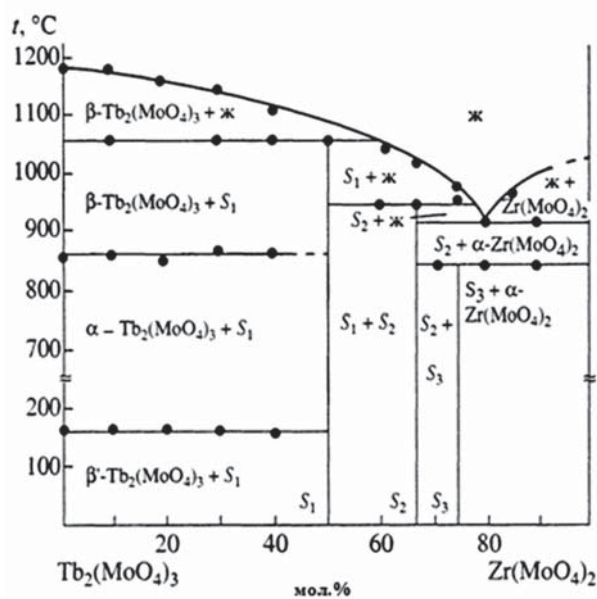


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $Tb_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$

дуровней, за счёт штарковского расщепления, полностью определяются ближайшим окружением редкоземельных ионов (РЗИ).

Исследования, направленные на поиск новых материалов для матриц, активированных РЗИ, являются актуальными. Изучению люминесцентных свойств двойных молибдатов циркония и лантаноидов посвящены работы российских и зарубежных учёных [1–6], в то же время люминесцентные свойства циркономолибдатов с Tb^{3+} состава $Tb_2Zr(MoO_4)_5$ изучены не были.

Нами в результате исследования системы $Tb_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$ впервые было установлено образование трёх новых молибдатов составов: $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$ (1:3), $Tb_2Zr_2(MoO_4)_7$ (1:2) и $Tb_2Zr(MoO_4)_5$ (1:1) (рис. 1) [7].

Структуры двух первых молибдатов 1:3 (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$) и 1:2 (пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$) были решены на монокристаллах (рис. 2а, б) [8–10].

Структура молибдата 1:1 уточнена на примере изоструктурного $Er_2Zr(MoO_4)_5$ с использованием метода «Ритвельда и минимизации производной разности» (рис. 3) [11].

Целью данной работы являлось исследование люминесцентных свойств самоактивированных тербийсодержащих циркономолибдатов составов 1:3 и 1:1, кристаллизующихся в двух разных структурных типах.

2. Экспериментальная часть

Измерены спектры поглощения, возбуждения и свечения Tb^{3+} в двух тербийсодержащих матрицах $Tb_2Zr(MoO_4)_5$ (пр. гр. $Cmc2_1$, $Z = 4$) и

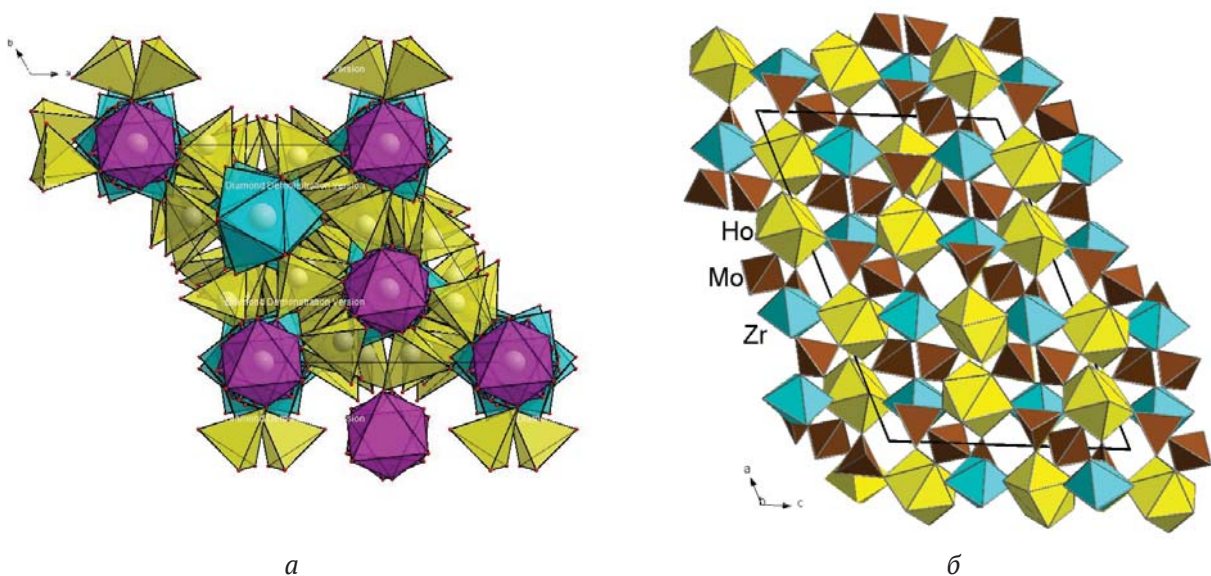


Рис. 2. Фрагмент структуры $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$) ($Ln = Nd$) (а); фрагмент структуры $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ (пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$) (б)

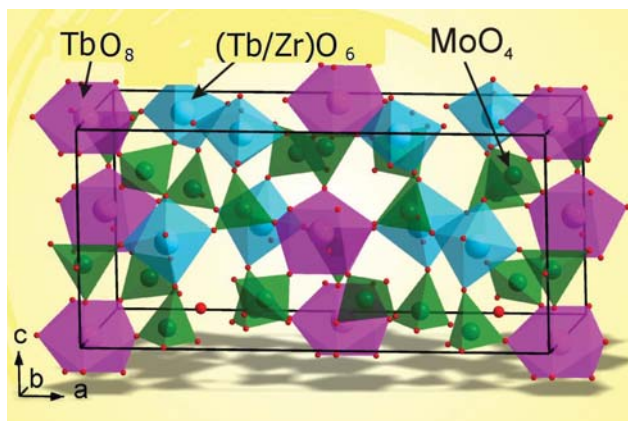


Рис. 3. Фрагмент структуры $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$ (пр.гр. $\text{Cmc}2_1$, $Z = 2$)

$\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (пр.гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$). Молибдаты получены керамической технологией [7].

Для изучения оптических свойств исследуемых образцов регистрировались спектры поглощения, свечения и возбуждения в интегрирующей сфере при различных температурах.

Спектры поглощения фиксировали с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950, оснащенного интегрирующей сферой. При съёмке спектров поглощения исследуемый образец насыпался в ампулу из кварцевого стекла марки КУ-1 и помещался внутрь интегрирующей сферы, поглощение пустой пробирки вычиталось из спектра поглощения.

Люминесценция возбуждалась в спектральном интервале 200–500 нм ксеноновой лампы

ДКСШ-250 мощностью 250 Вт через монохроматор МДР-2 с нарезной решеткой 1200 штрихов/мм. Свечение регистрировалось с помощью двойного монохроматора СДЛ-1 с решеткой 600 штрихов/мм. Спектральный размер щелей монохроматора варьировался от 1.2 нм до 0.3 нм. Измерения при температуре 77 К проводились в откачанном криостате. Спектры возбуждения корректировались на спектр возбуждения люмогена.

3. Результаты и обсуждение

В спектрах возбуждения исследуемых образцов наблюдаются два типа полос – узкие, соответствующие переходам внутри 4f-оболочки РЗИ, и широкие полосы, связанные с полосами переноса заряда в комплексах MoO_4^{2-} на РЗЭ.

В $\text{Tb}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$ при возбуждении в УФ области наблюдается интенсивная люминесценция в зеленой области спектра (рис. 4).

Спектр свечения при возбуждении в полосе с энергией 26500 см^{-1} ($\lambda = 377 \text{ нм}$), измеренный при температуре 77 К, представлен на рис. 4 (кривая 1). Наблюдаемые в спектре полосы связаны с электронными переходами внутри 4f оболочки с $^5\text{D}_4$ терма на $^7\text{F}_j$ ($j = 1-6$) термы. В спектре свечения наибольшую интенсивность имеет полоса с максимумом в области 18500 см^{-1} ($\lambda = 540 \text{ нм}$), которая связана с магнитно-дипольным переходом $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$. Интенсивность этого перехода слабо изменяется в зависимости от величины кристаллического поля. Наблюдаемая

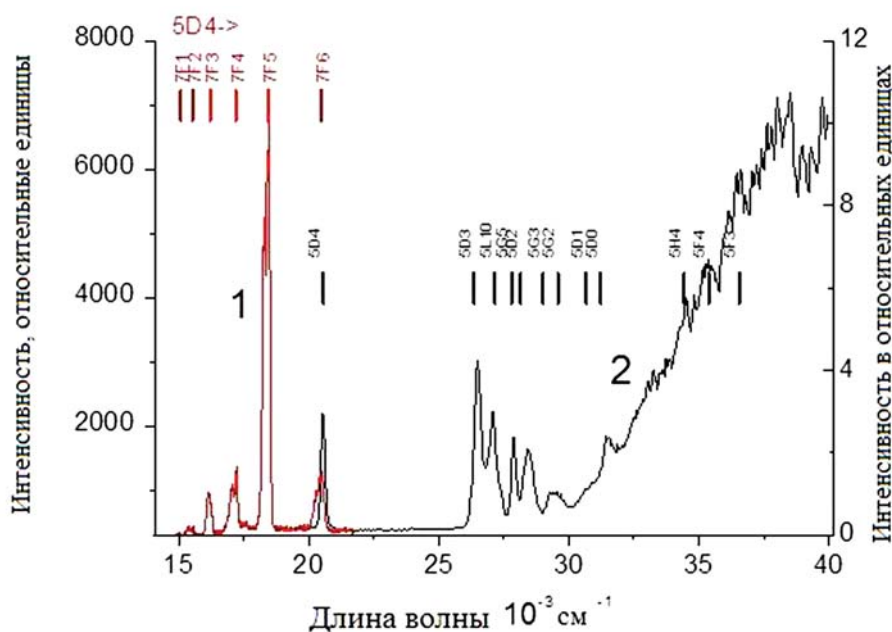


Рис. 4. Спектры свечения (кривая 1) и возбуждения (кривая 2) образца $\text{Tb}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$, измеренные при температуре 77 К

полоса расщеплена на три линии с энергиями 18280, 18405, 18460 см^{-1} .

Полоса люминесценции с максимумом 20500 см^{-1} ($\lambda = 488$ нм) связана с электрически-дипольным переходом ${}^5D_4 - {}^7F_6$ в ионе Tb^{3+} , который чувствителен к окружению (но не гиперчувствительный) и зависит от симметрии кристаллического поля. Переходы ${}^5D_4 - {}^7F_1$ в свечении иона Tb^{3+} имеют низкую интенсивность. Интенсивности полос, связанные с $f-f$ переходами, снижаются с уменьшением J следующим образом: ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6 > {}^7F_4 > {}^7F_3 > {}^7F_2$. Наличие тонкой структуры в спектрах свечения переходов ${}^5D_4 - {}^7F_j$ в ионах тербия связано с их чувствительностью к окружению лиганда.

Полоса ${}^5D_4 - {}^7F_6$ более интенсивна по сравнению с интенсивностями других полос (кроме ${}^5D_4 - {}^7F_3$), расщеплена на три пика, что может свидетельствовать о пространственном искажении TbO_9 -девятивершинника с понижением симметрии до C_{2v} [12], что коррелирует с данными структуры. Наличие интенсивных линий магнитно-дипольных и электрически-дипольных переходов в спектре указывает также о наличии нескольких разных типов лигандов [13].

Свечение возбуждалось в полосе с энергией 26500 см^{-1} ($\lambda = 377$ нм), соответствующей переходу ${}^4F_0 - {}^5D_3$, спектр возбуждения измерялся для полосы с энергией 18500 см^{-1} ($\lambda = 540$ нм), соответствующей переходу ${}^5D_4 - {}^4F_5$. Вертикальными линиями показаны энергии термов свободного иона Tb^{3+} . В спектре возбуждения (рис. 4, кривая 2) наблюдается ряд тонких полос, свя-

занных с переходами с основного состояния 7F_0 на расщепленные спин-орбитальным взаимодействием термы $4f^8$ состояния. Полоса в области 37000 см^{-1} ($\lambda = 270$ нм) связана с переходами с переносом заряда в комплексах $(\text{MoO}_4)^{2-}$. Спектр свечения, возбуждаемого в этой полосе, практически не отличается от спектра при возбуждении в области $4f-4f$ переходов.

Спектр поглощения $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ приведен на рис. 5 [2]; он состоит из широкой полосы поглощения в ультрафиолетовой области и одного узкого пика с низкой интенсивностью, относящегося к $4f-4f$ переходу из основного состояния ионов тербия 7F_6 в нижнее возбужденное состояние 5D_4 . Для переходов Tb^{3+} характерна низкая сила осциллятора, вследствие чего большинство полос внутрицентровых переходов в спектре поглощения не видны относительно других полос поглощения.

На рис. 6 [2] приведены спектры возбуждения и люминесценции $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. В области 480–680 нм (20800–14700 см^{-1}) наблюдаются интенсивные узкие полосы свечения; это характерно для переходов Tb^{3+} с уровня D_4 на нижние уровни 7F_j ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$). В спектре возбуждения наблюдаются переходы из основного состояния 7F_6 . При возбуждении в $4f-4f$ полосах наибольшая интенсивность люминесценции достигается при длине волны возбуждения 380 нм (переход ${}^7F_6 - {}^5D_3$). В области 300 нм (33300 см^{-1}) наблюдается широкая интенсивная полоса возбуждения. Семь узких линий в спектре свечения относятся к переходам $\text{Tb}^{3+}: {}^5D_4 - {}^7F_6$ (электри-

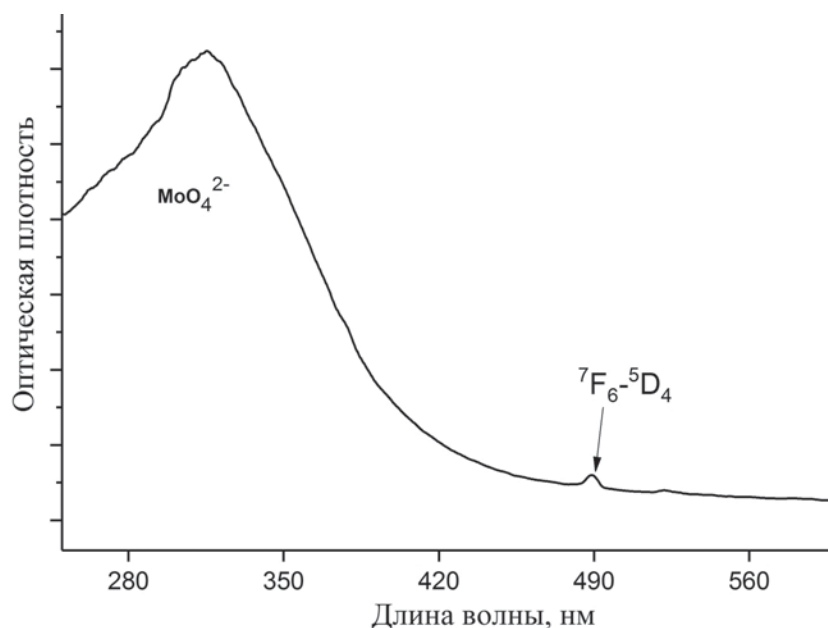


Рис. 5. Спектр поглощения $\text{Tb}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$

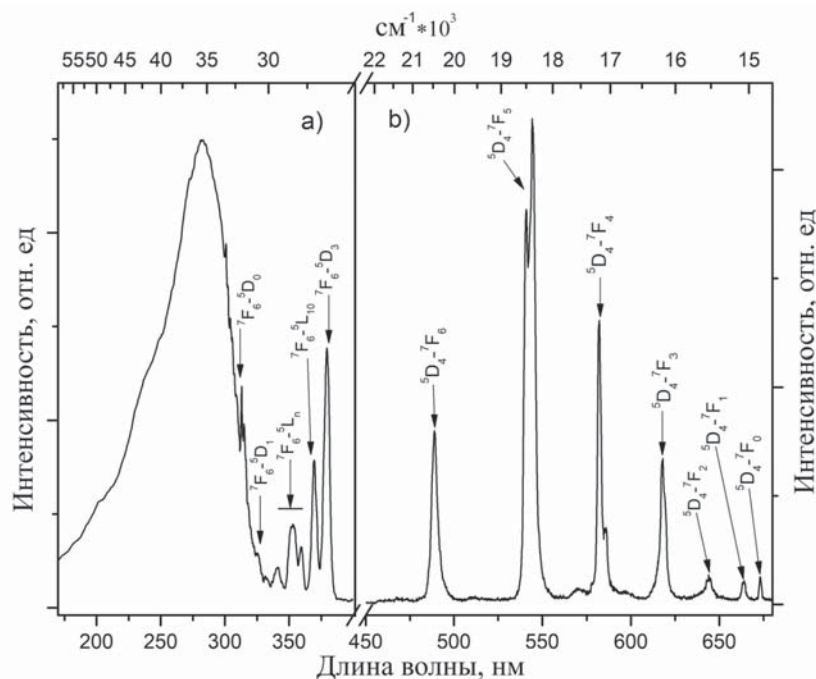


Рис. 6. Спектр возбуждения (а) и свечения (б) $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$ при температуре жидкого азота

чески-дипольный переход, 488 нм (20500 см^{-1})), $^5D_4-^7F_5$ (магнитно-дипольный переход, 540 нм (18500 см^{-1})), $^5D_4-^7F_4$ (582 нм (17180 см^{-1})), $^5D_4-^7F_3$ (618 нм (16180 см^{-1})), $^5D_4-^7F_2$ (644 нм (15530 см^{-1})), $^5D_4-^7F_1$ (663 нм (15080 см^{-1})) и $^5D_4-^7F_0$ (673 нм (14860 см^{-1})). Наиболее интенсивная линия, достигающая пика при 540 нм (18500 см^{-1}), обеспечивает зеленоватый цвет $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$.

Измерены времена затухания люминесценции при температурах 297 К и 77 К, соответствующие различным переходам внутри f оболочки при различных длинах волн возбуждения (таблица).

4. Выводы

Подводя итоги проведённых исследований, можно сделать следующие выводы:

1. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства тербийсодержащих молибдатов циркония двух составов (1:3 и 1:1) и структур ($R\bar{3}c$, $Z = 6$ и $Smc2_1$, $Z = 4$). Идентифицированы наблюдаемые спектральные линии и полосы люминесценции и возбуждения. Особенности структуры матрицы определяют спектрально-люминесцентные свойства ионов Tb^{3+} .

2. Сравнение спектров возбуждения тербийсодержащих молибдатов, различающихся строением, показывает, что положение широкой полосы возбуждения, связанное с переходами «с переносом заряда» от O^{2-} в группах MoO_4^{2-} через связи $Mo-O$ к люминесцентным центрам

Таблица. Времена затухания основных переходов Tb^{3+} при 297 и 77 К

$(^5D_4-^7F_J)$	Длина волны (нм)		Время затухания (мкс):	
	Свечение	Возбуждение	297 К	77 К
6	488	270	420	400
		352	390	360
		370	430	400
		380	430	390
5	540	270	420	400
		352	460	410
		370	450	400
4	582	380	450	420
		290	420	400
		352	500	390
		370	420	370
		380	420	410

(Tb^{3+}), не зависит от структуры матрицы и природы РЗЭ.

3. Структура полосы, связанной с электрически-дипольным переходом $^5D_4-^7F_6$ в ионе Tb^{3+} свидетельствует о пространственном искажении TbO_9 с понижением симметрии. Наличие интенсивных линий магнитно-дипольных ($^5D_4-^7F_5$) и электрически-дипольных ($^5D_4-^7F_6$) переходов также свидетельствует о наличии низкой симметрии. Всё это коррелирует с данными структурного анализа.

4. Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании перспективных люминофоров в зеленой области спектра при ультрафиолетовом возбуждении.

Благодарности

Исследования проводились с использованием научного оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН» и ЦКП БНЦ СО РАН.

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. Софич Д. О., Доржиева С. Г., Чимитова О. Д., Базаров Б. Г., Тушинова Ю. Л., Базарова Ж. Г., Шендрик Р. Ю. Гиперчувствительный переход $^5D_0-^7F_2$ трехвалентного европия в двойных молибдатах. *Изв. РАН, Сер. физич.* 2019;83(3): 384–387. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0367676519030220>
2. Sofich D., Tushinova Yu. L., Shendrik R., Bazarov B. G., Dorzhieva S. G., Chimitova O. D., Bazarova J. G. Optical spectroscopy of molybdates with composition $\text{Ln}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (Ln: Eu, Tb). *Opt. Mater.* 2018;81: 71–77. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.028>
3. Софич Д., Доржиева С. Г., Чимитова О. Д., Базаров Б. Г., Ю.Л. Тушинова Ю. Л., Базарова Ж. Г., Шендрик Р. Ю. Люминесценция ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} в двойных молибдатах. *ФТТ.* 2019;61(5): 943–945. DOI: <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2019.05.47598.35F>
4. Доржиева С. Г., Тушинова Ю. Л., Базаров Б. Г., Непомнящих А. И., Шендрик Р. Ю., Базарова Ж. Г. Люминесценция Ln-Zr-содержащих молибдатов. *Изв. РАН. Сер. физич.* 2015;79(2): 300–303. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0367676515020076>
5. Baur F., Justel Th. New red-emitting phosphor $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9:\text{Eu}^{3+}$ and the influence of host absorption on its luminescence efficiency. *Aust. J. Chem.* 2015;68(11): 1727–1734. DOI: <https://doi.org/10.1071/CH15268>
6. Qi S., Huang Y., Cheng H., Seo H. J. Luminescence and application of red-emitting phosphors of Eu^{3+} -activated $\text{R}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (R = La, Sm, Gd). *Electron. Mater. Lett.* 2016;12(1): 171–177. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13391-015-5244-1>
7. Базарова Ж. Г., Тушинова Ю. Л., Базаров Б. Г., Доржиева С. Г. Двойные молибдаты редкоземельных элементов и циркония. *Изв. АН. Сер. химич.* 2017;(4): 587–592. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29112631>
8. Клевцова Р. Ф., Солодовников С. Ф., Тушинова Ю. Л., Базаров Б. Г., Глинская Л. А., Базарова Ж. Г. Новый тип смешанного каркаса в кристаллической структуре двойного молибдата $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. *ЖСХ.* 2000;41(2): 343–348. Режим доступа: <https://jsc.niic.nsc.ru/article/15321/>
9. Базаров Б. Г., Гроссман В. Г., Клевцова Р. Ф., Аншиц А. Г., Верещагина Т. А., Глинская Л. А., Тушинова Ю. Л., Федоров К. Н., Базарова Ж. Г. Кристаллическая структура двойного молибдата $\text{Pr}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$. *ЖСХ.* 2009;50(3): 567–571. режим доступа: <https://www.sibran.ru/upload/iblock/a76/a769f642103101e559f4b38d5805319e.pdf>
10. Grossman V. G., Bazarov B. G., Bazarova T. T., Bazarova J. G., Glinskaya L. A., Temuujin J. Phase equilibria in the $\text{Tl}_2\text{MoO}_4 - \text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ system and the crystal structure of $\text{Ho}_2\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_7$ and $\text{TlHoZr}_{0.5}(\text{MoO}_4)_4$. *J. Ceram. Process. Research.* 2017;18(12): 875–881.
11. Bazarov B. G., Bazarova J. G., Tushinova Y. L., Solovyov L. A., Dorzhieva S. G., Surenjav E., Temuujin J. A new double molybdate of erbium and zirconium, its crystalline structure and properties. *J. Alloys Compd.* 2017;701: 750–753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.173>
12. Bunuel M. A., Lozano L., Chaminade J. P., Moine B., Jacquier B. Optical properties of Tb^{3+} -doped Rb_2KInF_6 elpasolite. *Opt. Mater.* 1999;13(2): 211–223. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(98\)00085-8](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(98)00085-8)
13. Gupta S. K., Ghosh P. S., Yadav A. K., Pathak N., Arya A., Jha S. N., Bhattacharyya D., Kadam R. M. Luminescence properties of $\text{SrZrO}_3/\text{Tb}^{3+}$ perovskite: host-dopant energytransfer dynamics and local structure of Tb^{3+} . *Inorg. Chem.* 2016;55(4): 1728–1740. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02639>

Информация об авторах

Базаров Баур Гармаевич, д. ф.-м. н., в. н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), доцент кафедры неорганической и органической химии, Бурятский государственный университет им. Д. Банзарова, Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: bazbg@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1712-6964>.

Шендрик Роман Юрьевич, к. ф.-м. н., с. н. с. лаборатории Физики монокристаллов Института геохимии имени А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Российская Федерация; e-mail: r.shendrik@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6810-8649>.

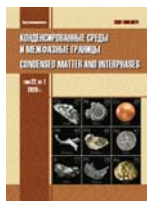
Тушинова Юнна Лудановна, к. х. н., н. с., лаборатория оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), доцент кафедры неорганической и органической химии, Бурятский государственный университет им.

Д. Банзарова, Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: tushinova@binm.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1032-8854>.

Софич Дмитрий Олегович, м. н. с. лаборатории Физики монокристаллов Института геохимии имени А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Российская Федерация; e-mail: sofich-dmitriy@live.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2836-3597>.

Базарова Жибзема Гармаевна, д. х. н., гл. н. с., лаборатория оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: nafonin@vsru.ac.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1231-0116>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2832>

Поступила в редакцию 11.04.2020

Принята к публикации 15.05.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 544.653.2

Электрохимическое окисление муравьиной кислоты на поверхности анодно-модифицированного сплава Ag15Pd

© 2020 Е. В. Бедова, Е. А. Тонких, О. А. Козадеров✉

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

Аннотация

Показано, что фазовое превращение палладия в собственную фазу при селективном растворении сплава Ag15Pd протекает в режиме мгновенной нуклеации и лимитируется поверхностной диффузией ад-атомов Pd к растущему трехмерному зародышу новой фазы. С применением нестационарных электрохимических методов установлены кинетические закономерности процесса электроокисления муравьиной кислоты на сплаве Ag15Pd, подвергнутом предварительному селективному растворению. Найдено, что процесс анодной деструкции HCOOH в кислом сульфатном растворе протекает с более высокой скоростью на анодно-модифицированном сплаве Ag15Pd, поверхность которого морфологически развита и обогащена палладием в результате потенциостатического селективного растворения при закритических условиях поляризации. Процесс электроокисления HCOOH является нестационарным, протекает в смешанно-кинетическом режиме и ускоряется с ростом анодного потенциала. С применением метода хроноамперометрии найдены кинетические токи анодного окисления муравьиной кислоты. Обнаружена корреляция между значением электрического заряда, пропущенного при предварительной анодной модификации сплава Ag15Pd и скоростью кинетической стадии электроокисления HCOOH.

Ключевые слова: сплав, серебро, палладий, селективное растворение, фазовое превращение, муравьиная кислота, электроокисление.

Для цитирования: Бедова Е. В., Тонких Е. А., Козадеров О. А. Электрохимическое окисление муравьиной кислоты на поверхности анодно-модифицированного сплава Ag15Pd. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(2): 204–210. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2832>

1. Введение

Анодное поведение металлических сплавов зачастую является избирательным. В ходе селективного растворения бинарного гомогенного А,В-сплава преимущественной ионизации подвергается электрохимически отрицательный компонент А. Данный процесс является источником дефектов (в том числе вакансий) в его поверхностном слое [1], который при определенных условиях анодного селективного растворения сплава или под воздействием коррозионной среды [2–7] морфологически дестабилизируется и переходит в высокоразвитое, дисперс-

ное состояние. В основе такого перехода лежат необратимые процессы фазовой перегруппировки электроположительного металла [8–10], термодинамически возможные при закритических анодных потенциалах и зарядах. Если при докритических потенциалах протекает только растворение электроотрицательного компонента и поверхность сплава морфологически стабильна, а концентрация благородного компонента увеличивается при приближении к межфазной границе с электролитом, то в закритической области потенциалов и зарядов наряду с ионизацией компонента А в высокодефектном поверхностном слое сплава происходит рекристаллизация компонента В из метастабильного структурно-

✉ Козадеров Олег Александрович,
e-mail: ok@chem.vsu.ru



разупорядоченного состояния в собственную высокоразвитую фазу [11]. Как следствие, селективное растворение сплавов в области закритических потенциалов может быть использовано для получения электродных материалов с микро- и нанопористой структурой. В электрохимической энергетике такие материалы могут использоваться при изготовлении электродов в химических источниках тока. Важным преимуществом электрохимического способа получения высокоразвитых электродных материалов путем селективного растворения сплавов является возможность оптимизации их морфологических и электрокаталитических свойств посредством управления процессом предварительной анодной модификации сплава [12–15].

Учитывая, что палладий эффективно ускоряет анодное окисление муравьиной кислоты [16–18], представляется перспективным использование процесса селективного растворения гомогенных Ag, Pd-сплавов для синтеза электрокатализатора анодного процесса в низкотемпературных топливных элементах, работающих на прямом окислении HCOOH [19]. Твердые растворы системы Ag-Pd, построенные на основе серебра, при анодной поляризации в подкисленной некомплексообразующей среде подвергаются селективному растворению серебра, сопровождающемуся фазовым превращением палладия [7, 11]. Регулируя условия их анодного растворения – электродный потенциал и пропущенный через электрод электрический заряд, можно сформировать электродный материал с различной степенью морфологического развития поверхностного слоя, его обогащения палладием и, как следствие, с различной электрокаталитической активностью в отношении реакции электроокисления муравьиной кислоты.

Цель работы: установить кинетические закономерности электроокисления муравьиной кислоты на поверхности сплава Ag₁₅Pd (атомная доля палладия 15 %), подвергнутого селективному растворению серебра, и определить роль условий предварительной анодной модификации сплава в кинетике анодной деструкции HCOOH.

Задачи работы:

1. Найти условия осуществления и выявить кинетический режим процесса рекристаллизации палладия при анодном селективном растворении сплава Ag₁₅Pd в кислой нитратной среде.

2. Установить кинетические закономерности процесса электроокисления муравьиной кисло-

ты на поверхности анодно-модифицированного сплава Ag₁₅Pd в кислой сульфатной среде.

3. Выявить влияние условий селективного растворения сплава Ag₁₅Pd на скорость электроокисления муравьиной кислоты на его анодно-модифицированной поверхности в кислой сульфатной среде.

2. Экспериментальная часть

Исследования проводились на сплаве системы Ag-Pd с атомной долей палладия 15 %. Сплав готовили прямым сплавлением в предварительно вакуумированной и заполненной аргоном (1.2 атм.) индукционной вольфрамовой печи в тиглях из Al₂O₃. Металлы выдерживали в расплавленном состоянии при 1723 К, затем охлаждали до 1373 К со скоростью 600 К/ч, после чего закаливали в воду. Полученный сплав согласно диаграмме состояния и режиму закалки представлял собой статистически разупорядоченный твердый раствор [20].

При изготовлении электрода сплав разрезали, шлифовали и помещали в оправу из полимеризуемой эпоксидной смолы. Стандартная подготовка поверхности электрода включала зачистку на шлифовальной бумаге с уменьшающейся зернистостью, полировку до зеркального блеска на замше с водной суспензией MgO, промывку дистиллированной водой, обезжиривание этиловым спиртом с последующей промывкой дважды дистиллированной водой (бидистиллятом), сушку фильтровальной бумагой.

Рабочие растворы состава 0.1 M KNO₃ + 10⁻³ M HNO₃ + 10⁻³ M AgNO₃ и 0.05 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH готовили на бидистилляте из ч. д. а. и х. ч. реактивов, а также фиксаналов серной и азотной кислот. Деаэрацию рабочих растворов химически чистым аргоном проводили непосредственно в электрохимической ячейке в течение не менее 2 ч. Эксперименты вели в неперемешиваемых растворах.

В исследованиях применяли стандартную трехэлектродную ячейку без разделения пространств рабочего и вспомогательного электродов. Вспомогательный электрод – платина. Электрод сравнения – хлоридсеребряный (насыщенный), который находился в отдельном сосуде и соединялся с ячейкой электролитическим мостиком, заполненным насыщенным раствором нитрата аммония с капилляром Лuggина. Значения потенциалов в работе даны относительно стандартного водородного электрода.

Изменение и поддержание электродного потенциала, а также регистрацию поляризацион-

ных кривых и кривых спада тока производили при помощи универсального компьютерного потенциостатического комплекса IPC-Contrast. Приготовленный к опыту электрод помещали в ячейку, заполненную деаэрированным рабочим раствором, помещали подготовленный к опыту электрод и выдерживали некоторое время до установления квазистационарного значения бестокового потенциала. При потенциодинамических измерениях задавали скорость сканирования потенциала $V = dE/dt$ и регистрировали поляризационную I, E -кривую. При хроноамперометрических измерениях задавали потенциал $E = \text{const}$ и регистрировали I, t -зависимость спада тока в течение некоторого времени. Плотность тока i рассчитывали делением силы тока на единицу геометрической площади электрода.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены билогарифмические кривые спада тока, полученные при разных анодных потенциалах. На них можно выделить линейные участки, отвечающие, вероятно, процессу селективного растворения в режиме нестационарной диффузии [11], протекающему со скоростью $i_{\text{diff}}(t)$. При достижении определенного момента времени t_{cr} спад тока замедляется, а линейность токовой зависимости нарушается. С ростом анодного потенциала отклонение от линейности нарастает, а протяженность линейного участка и параметр t_{cr} заметно уменьшаются.

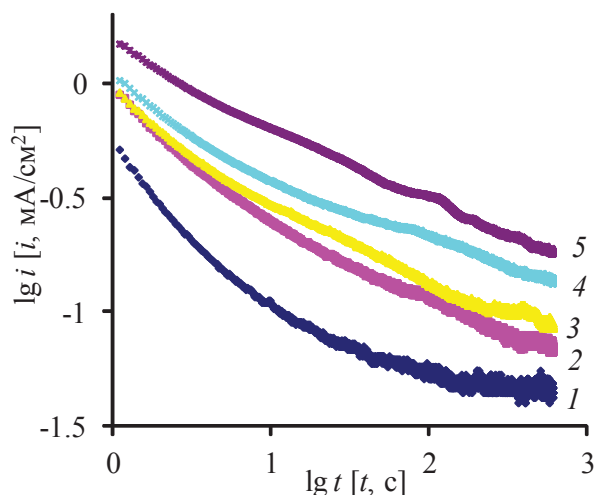


Рис. 1. Анодные хроноамперограммы сплава Ag15Pd в растворе $0.1 \text{ M KNO}_3 + 10^{-3} \text{ M HNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$, полученные при потенциалах 835 (1), 840 (2), 850 (3), 860 (4), 870 (5) мВ и перестроенные в билогарифмических координатах

Искривление билогарифмических хроноамперограмм, скорее всего, вызвано ускорением процесса ионизации серебра за счет фазовой перегруппировки палладия [7, 11], сопровождающейся перемещением ад-атомов палладия по поверхности сплава к местам роста зародыша новой фазы Pd. Дело в том, что в ходе такого процесса освобождаются новые нижележащие слои сплава, которые контактируют с раствором электролита, вследствие чего общий поток ионизации увеличивается. В предположении аддитивности скоростей двух параллельных нестационарных процессов – селективного растворения серебра в режиме замедленного диффузионного массопереноса и фазового превращения палладия в режиме гетерогенной нуклеации – токовый транзистент нуклеационного процесса может быть найден по формуле [11]:

$$i_{\text{nucl}}(t) = i_{\text{SD}}(t) - i_{\text{diff}}(t)$$

как разность общего (i_{SD}) и диффузионного (i_{diff}) токов. Полученные таким образом транзистенты плотности тока фазообразования, построенные в форме зависимостей плотности тока нуклеации i_{nucl} от времени нуклеации $t_{\text{nucl}} = t - t_{\text{cr}}$, приведены на рис. 2. Видно, что с увеличением потенциала скорость процесса увеличивается, а токовые зависимости имеют характерную для нуклеационных процессов форму кривой с максимумом или выходом на плато.

Найденные токовые транзистенты процесса фазообразования были перестроены в координатах, критериальных для различных моделей

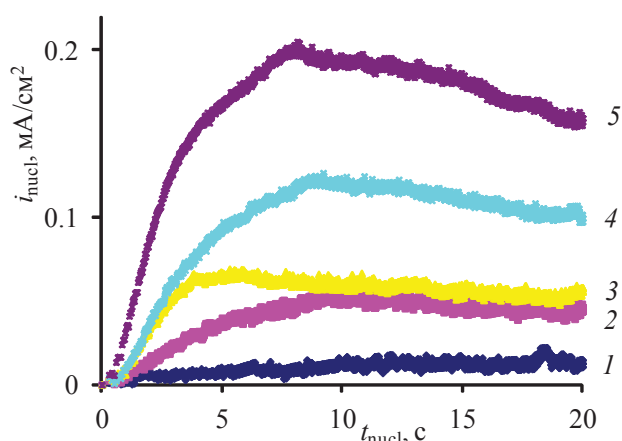


Рис. 2. Транзистенты тока фазовой перегруппировки палладия при селективном растворении сплава Ag15Pd в растворе $0.1 \text{ M KNO}_3 + 10^{-3} \text{ M HNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$ при потенциалах 835 (1), 840 (2), 850 (3), 860 (4), 870 (5) мВ

гетерогенного зародышеобразования [21], что позволило выявить природу кинетических ограничений формирования собственной фазы палладия. Линеаризация оказалась возможной только в $i_{\text{nucl}}, t_{\text{nucl}}^{1/2}$ -координатах, критериальных для мгновенной нуклеации в диффузионном режиме 3D-зародыша (рис. 3). Рост тангенса угла наклона линейных начальных участков хроноамперограмм при облагораживании электродного потенциала свидетельствует об увеличении эффективной константы скорости образования собственной фазы палладия $k_{\text{eff}} = di_{\text{nucl}}/dt_{\text{nucl}}^{1/2}$.

На рис. 4 и 5 показаны поляризационные кривые электроокисления муравьиной кислоты на поверхности сплава Ag15Pd, подвергнутого анодной модификации при различных значениях приложенного электродного потенциала E_{mod} и пропущенного электрического заряда q_{mod} , соответственно. Видно, что скорость электрохимической деструкции HCOOH возрастает как при сдвиге E_{mod} в положительную сторону, так и при увеличении q_{mod} . При этом оказалось, что на поверхности модифицированного сплава электроокисление муравьиной кислоты протекает с заметной скоростью только при условии $E_{\text{mod}} \geq 830$ мВ.

Для установления кинетических закономерностей анодной деструкции HCOOH на поверхности анодно-модифицированного сплава Ag15Pd процесс проводили в потенциостатических условиях в области вольтамперометрического максимума, варьируя значения анодного потенциала модификации E_{mod} и электрического заря-

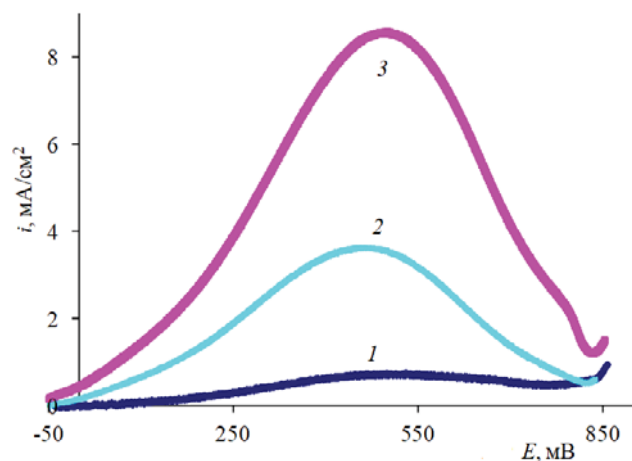


Рис. 4. Вольтамперограммы электроокисления муравьиной кислоты в 0.05 М H_2SO_4 + 1 М HCOOH на анодно-модифицированном сплаве Ag15Pd, подвергнутом селективному растворению в кислом нитратном растворе в течение 10 минут при потенциалах 830 (1), 840 (2), 850 (3) мВ

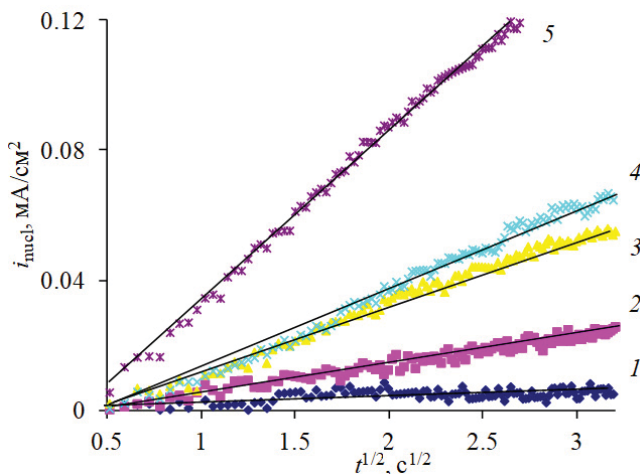


Рис. 3. Хроноамперограммы образования собственной фазы палладия, перестроенные в координатах, критериальных для мгновенной нуклеации в диффузионном режиме роста трехмерного зародыша на поверхности сплава Ag15Pd при его селективном растворении в 0.1 М KNO_3 + 10^{-3} М HNO_3 + 10^{-3} М AgNO_3 при потенциалах 835 (1), 840 (2), 850 (3), 860 (4), 870 (5) мВ

да q_{mod} , пропускаемого через электрод на этапе селективного растворения. Анализ показал, что хроноамперограммы электроокисления муравьиной кислоты (в статье не приводятся) независимо от значений E_{mod} и q_{mod} в целом нелинейны в критериальных для диффузионной кинетики коттрелевых координатах, но характеризуются плавным падением тока практически до нуля. Такая форма кривых спада тока свидетельству-

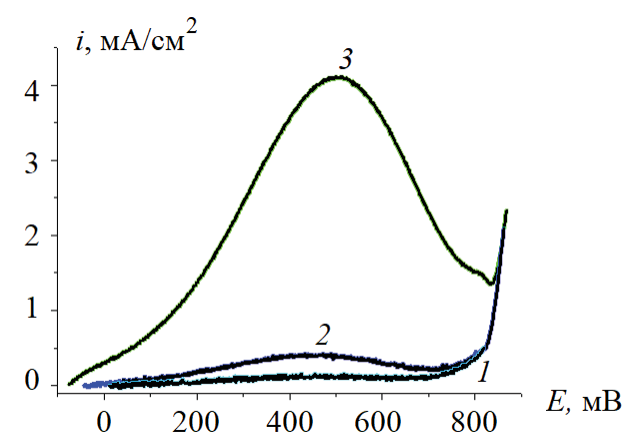


Рис. 5. Вольтамперограммы электроокисления муравьиной кислоты в 0.05 М H_2SO_4 + 1 М HCOOH на поверхности сплава Ag15Pd, подвергнутого анодной модификации при $E_{\text{mod}} = 850$ мВ и $q_{\text{mod}} = 15$ (а), 25 (б), 46 (в) мКл/см²

ет о нестационарности процесса и реализации смешанно-кинетического контроля, когда диффузия электроактивного вещества к электроду сопровождается некоторой кинетической стадией. Следуя [22], нашли парциальную скорость этой стадии («кинетический ток»), перестраивая начальные участки кривых спада тока в координатах $i-t^{1/2}$ (рис. 6). Учитывали, что если электродный процесс включает последовательные стадии объемной диффузии и некоторую кинетическую стадию, например, стадию переноса заряда или химическую реакцию, характеризующиеся соответственно коэффициентом диффузии D и константой скорости k , то i,t -кривая спада тока в таком смешанно-кинетическом режиме описывается уравнением:

$$i(t) = i(0) \cdot \exp(k^2 Dt) \cdot \operatorname{erfc}(kD^{1/2}t^{1/2}).$$

Парциальную скорость кинетической стадии $i(0)$ определяли экстраполяцией линеаризованного участка хроноамперограммы на ось ординат при $t \rightarrow 0$, принимая во внимание, что при $kD \ll \square$ («кинетический» режим электроокисления) транзистент тока подчиняется соотношению:

$$i(t) = i(0) \cdot \left(1 - \frac{2kD^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}}\right).$$

Оказалось, что не только при облагораживании электродного потенциала селективного растворения сплава, но и с ростом электрического заряда, пропущенного при его анодной модификации скорость кинетической стадии электроокисления НСООН увеличивается (рис. 7). Это можно объяснить как обогащением поверхности сплава Ag15Pd палладием, так и вероятным повышением его электрокаталитической активности из-за формирования неравновесной, энергетически метастабильной и морфологически более высокоразвитой фазы в ходе рекристаллизации Pd на этапе селективного растворения Ag,Pd-сплава. Выявленная корреляция между параметрами анодной модификации серебряно-палладиевого сплава и скоростью электрохимической деструкции муравьиной кислоты может быть положена в основу разработки оптимальных технологических режимов формирования новых эффективных электродных материалов для низкотемпературных топливных элементов, работающих на прямом окислении НСООН.

4. Выводы

Анализом парциальных токовых транзистентов фазовой перегруппировки палладия показа-

но, что процесс рекристаллизации Pd в ходе селективного растворения сплава Ag15Pd включает стадию мгновенного зародышеобразования, при этом режим роста зародыша является диффузионно-контролируемым. Установлено, что скорость электроокисления муравьиной кисло-

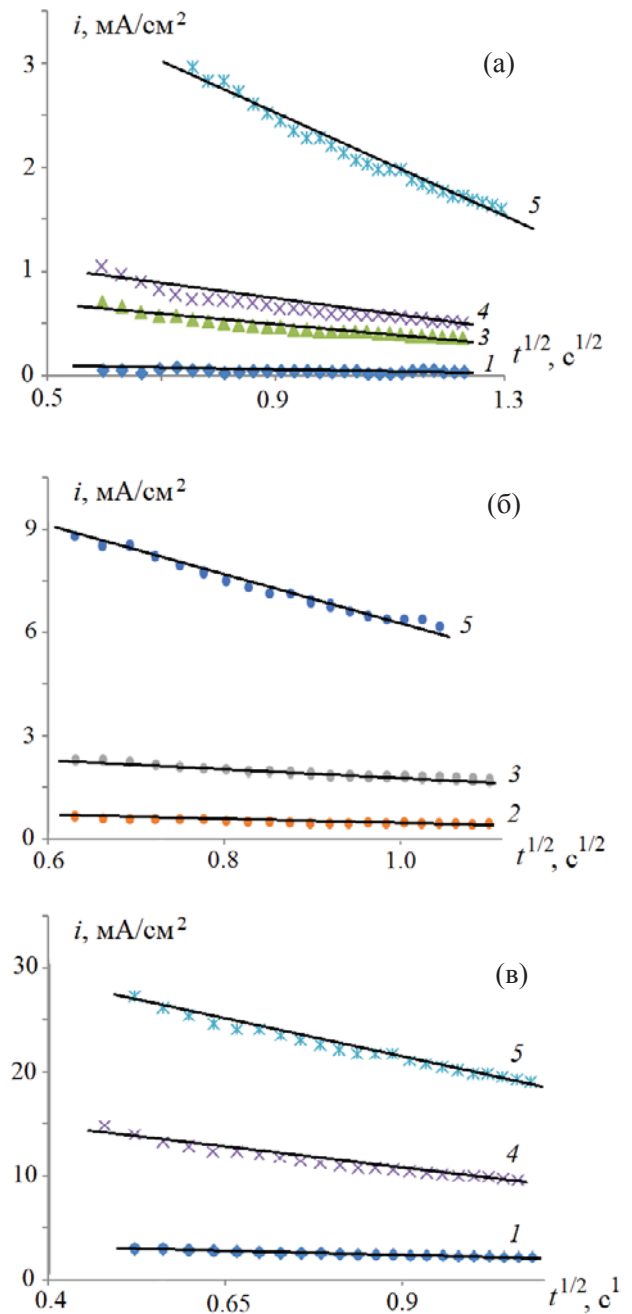


Рис. 6. Критериальные $i,t^{1/2}$ -зависимости процесса электроокисления муравьиной кислоты в 0.05 М H_2SO_4 + 1 М НСООН при потенциалах 300 (1), 400 (2), 500 (3), 600 (4), 700 (5) мВ на поверхности сплава Ag15Pd, подвергнутого анодной модификации при $E_{mod} = 850$ мВ и $q_{mod} = 15$ (а), 25 (б), 46 (в) мКл/см²

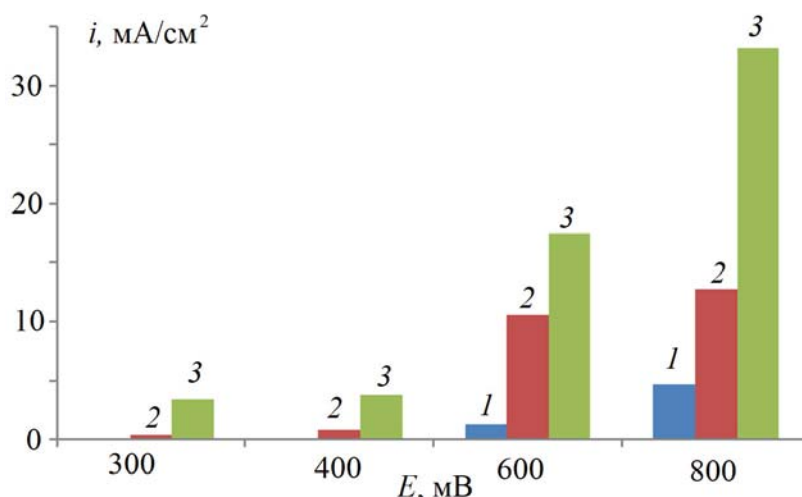


Рис. 7. Кинетические токи электроокисления HCOOH на поверхности сплава Ag15Pd, подвергнутого анодной модификации при $E_{\text{mod}} = 850$ мВ и $q_{\text{mod}} = 15$ (1), 25 (2), 46 (3) мКл/см²

ты в сульфатной среде на анодно-модифицированном сплаве Ag15Pd увеличивается с ростом потенциала анодной деструкции HCOOH, причем процесс является нестационарным и протекает в смешанно-кинетическом режиме. По данным хроноамперометрии анодного окисления HCOOH в кислом сульфатном растворе определены кинетические токи процесса. Показано, что скорость кинетической стадии увеличивается с ростом как электродного потенциала селективного растворения, так и электрического заряда, пропущенного при анодной модификации сплава.

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. Бедова Е. В., Козадеров О. А. Кинетика электроокисления муравьиной кислоты на анодно-модифицированных серебряно-палладиевых сплавах. *Электрохимическая энергетика*. 2018;18(3): 141–154. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-141-154>
2. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю., Боков Г. А. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та; 1988. 208 с.
3. *Encyclopedia of electrochemistry. Vol. 4. Corrosion and oxide films*. Eds. A. J. Bard, M. Stratmann, G. S. Frankel. Weinheim (Germany): Wiley-VCH; 2003. 755 p.
4. Landolt D. *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. EPFL Press; 2007. 632 с.

5. Кеше Г. *Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы*. М.: Металлургия; 1984. 400 с.

6. Маршаков И. К. *Термодинамика и коррозия сплавов*. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та; 1983. 168 с.

7. Козадеров О. А. *Массоперенос, фазообразование и морфологическая нестабильность поверхностного слоя при селективном растворении гомогенных металлических сплавов*: дис. ... докт. хим. наук. Воронеж; 2016. 361 с. Режим доступа: <http://www.science.vsu.ru/dissinfo&cand=2897>

8. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. О неравновесности поверхностного слоя при анодном растворении гомогенных сплавов *Электрохимия*. 1994;30(4): 544–565. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23828139>

9. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. О превращениях благородной компоненты при селективном растворении гомогенного сплава в активном состоянии. *Защита металлов*. 1991;27(1): 3–12. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23951443>

10. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. Термодинамика неравновесных фазовых превращений при селективном растворении гомогенных бинарных сплавов *Защита металлов*. 1991;27(6): 883–891. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12712615>

11. Козадеров О. А., Введенский А. В. *Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов*. Воронеж: Научная книга; 2014. 288 с.

12. Liu W. B., Zhang S. C., Li N., Zheng J. W., An S. S., Xing Y. L. A general dealloying strategy to nanoporous intermetallics, nanoporous metals with bimodal, and unimodal pore size distributions *Corro-*

sion Science. 2012;58: 133–138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.023>

13. Hakamada M., Chino Y., Mabuchi M. Nanoporous surface fabricated on metal sheets by alloying/dealloying technique. *Materials Letters*. 2010;64(21): 2341–2343. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.046>

14. Weissmüller J., Newman R. C., Jin Hai-Jun, Hodge A. M. Nanoporous metals by alloy corrosion: Formation and mechanical properties. *MRS Bull.* 2009;34(8): 577–586. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs2009.157>

15. Erlebacher J., Aziz M. J., Karma A., Dimitrov N., Sieradzki K. Evolution of nanoporosity in dealloying. *Nature*. 2001;410(6827): 450–453. DOI: <https://doi.org/10.1038/35068529>

16. Wang Y., Wu B., Gao Y., Tang Y., Lu T., Xing W., Liu Ch. Kinetic study of formic acid oxidation on carbon supported Pd electrocatalyst. *Journal of Power Sources*. 2009;192(2): 372–375. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.029>

17. Rice C., Ha S., Masel R.I., Waszczuk P., Wieckowski A., Barnard T. Direct formic acid fuel cells. *J. Power Sources*. 2002;111(1): 83–89. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00271-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00271-9)

18. Rice C. A., Wieckowski A. Electrocatalysis of formic acid oxidation. In: Shao M. (eds.) *Electrocatalysis in Fuel Cells. Lecture Notes in Energy*. London: Springer; 2013:9. 43–67. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4911-8>

19. Jiang K., Zhang H., Zou Sh., Cai W. Electrocatalysis of formic acid on palladium and platinum surfaces: from fundamental mechanisms to fuel cell

applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014;16. 20360–20376. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CP03151B>

20. Хансен М., Андерко К. *Структуры двойных сплавов: Справочник*. М.: Металлургиздат; 1962;1. 608 с.

21. Исаев В. А. *Электрохимическое фазообразование*. Екатеринбург: УрО РАН; 2007. 123 с.

22. MacDonald D. D. *Transient techniques in electrochemistry*. New York; London: Plenum Press; 1977. 329 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4145-1>

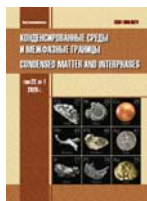
Информация об авторах

Бедова Евгения Валерьевна, аспирант кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация, e-mail: iev.vsu@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1284-7909>.

Тонких Евгения Андреевна, магистрант кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ok@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5243-1895>.

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ok@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/0000>

Поступила в редакцию 14.05.2020

Принята к публикации 15.06.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 544.653:543.552

Вольтамперометрия кинетически необратимого электрохимического процесса на шероховатом электроде

© 2020 Е. В. Бедова, Д. И. Колганова, О. А. Козадеров✉

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

Аннотация

Исследована роль эффекта морфологической неоднородности поверхности электрода в вольтамперометрическом отклике необратимого электрохимического процесса, протекающего в смешанно-кинетическом режиме. Разработан алгоритм численного моделирования электродной реакции, включающей последовательные стадии необратимого переноса заряда и диффузионного массопереноса, с применением метода конечных элементов в компьютерном пакете Comsol Multiphysics. Численным решением диффузионно-кинетической задачи получены поляризационные кривые необратимого электрохимического процесса на электродах с шероховатой поверхностью, формируемой неровностями различного геометрического типа (синусоидальная поверхность, поверхность с выступами, трапециевидальная поверхность, пилообразная поверхность и «случайная» поверхность). Установлены условия использования вольтамперометрического метода изучения кинетики электрохимических процессов, при которых необходимо учитывать шероховатость электрода. Найдено, что при относительно больших скоростях сканирования потенциала вольтамперометрический максимум на поляризационной кривой формируется в условиях весьма малой толщины диффузионного слоя, который повторяет профиль шероховатой поверхности, поэтому сила тока пика пропорциональна фактору шероховатости. Если же скорость сканирования относительно мала, то к моменту достижения пика на вольтамперограмме фронт диффузии полностью сглаживается, и шероховатость поверхности электрода уже не влияет на ток максимума. При этом форма неровностей, ответственных за шероховатость, не оказывает заметного влияния на вольтамперометрический отклик необратимого электрохимического процесса.

Ключевые слова: вольтамперометрия, необратимый процесс, диффузия, шероховатость.

Для цитирования: Бедова Е. В., Колганова Д. И., Козадеров О. А. Вольтамперометрия кинетически необратимого электрохимического процесса на шероховатом электроде. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(2): 211–218. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/0000>

1. Введение

Вольтамперометрия является одним из самых информативных нестационарных методов изучения кинетики и механизма электрохимических процессов [1–5]. При этом теоретическая база этого метода развита, в основном, для идеально гладких плоских электродов, в то время как подавляющее большинство электрохимических процессов протекают на поверхности твердых электродов, характеризующихся заметной геометрической неоднородностью. Эффект шеро-

ховатости в значении вольтамперометрического отклика изучен ранее для диффузионно-контролируемого электродного процесса [6–10], при этом стадия переноса заряда рассматривалась обратимой или квазиобратимой. В то же время электрохимический процесс, будучи осложнен нестационарным диффузионным массопереносом, зачастую является необратимым [1, 11–17]. Решение соответствующей диффузионно-кинетической задачи может быть получено компьютерным моделированием электродного процесса на поверхности твердого электрода с различной степенью геометрической неоднородности.

✉ Козадеров Олег Александрович,
e-mail: ok@chem.vsu.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Цель работы: количественно описать эффект морфологической неоднородности поверхности электрода в вольтамперометрическом отклике необратимого электрохимического процесса.

Задачи работы:

1. Расчет вольтамперограмм необратимого электрохимического процесса на электродах с шероховатой поверхностью, формируемой неровностями различного гармонического типа (синусоидальная поверхность, поверхность с выступами, трапециевидальная поверхность, пилообразная поверхность и «случайная» поверхность).

2. Установление роли скорости сканирования потенциала, фактора шероховатости и геометрической формы неровности в значении критерияльных параметров вольтамперометрического сигнала необратимого электрохимического процесса – тока и перенапряжения максимума.

2. Постановка задачи

Рассмотрим процесс электрохимического превращения, описываемое уравнением реакции первого порядка:



в котором n – число электронов, \vec{k} и \bar{k} – гетерогенные константы скорости анодной и катодной реакции соответственно, зависящие от электродного потенциала E (перенапряжения η) [20]. Предположим, что $\vec{k} \gg \bar{k}$, т. е. обратным превращением Ox в Red будем пренебрегать. Это допущение справедливо при достаточно высоких перенапряжениях, в несколько раз превосходящих величину $RT/F \approx 25$ мВ (R – универсальная газовая постоянная, T – температура, F – число Фарадея), либо в случаях, когда окисленная форма вещества Ox является нерастворимой или обладает очень высокой диффузионной подвижностью в растворе.

Предположим, что электрохимически активное вещество Red доставляется к электроду путем полубесконечной диффузии, и пространственно-временной профиль его концентрации с описывается уравнением второго закона Фика [4]. Для идеально гладкой плоской поверхности диффузионная задача будет одномерной:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \quad (2)$$

Здесь D – коэффициент объемной диффузии, t – время; координатная ось z направлена в глубину раствора перпендикулярно плоскости электрода. В качестве модельных поверхностей будем рассматривать профили гофрированного типа

(рис. 1) с расстоянием между соседними неровностями λ , высотой неровности ε и фактором шероховатости $f_r = S/S_g$, равным отношению истинной S и геометрической S_g площади электрода. В таком случае для расчета концентрационного профиля необходимо решать двумерное дифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \quad (3)$$

Координатная ось x направлена перпендикулярно оси z .

В момент включения поляризации ($t=0$) концентрация вещества Red во всех точках раствора одинакова и равна ее объемному значению (начальное условие диффузионно-кинетической задачи):

$$c|_{t=0} = c^0. \quad (4)$$

Согласно первому граничному условию при удалении от поверхности электрода концентрация вещества Red приближается к значению c^0 :

$$c|_{z \rightarrow \infty} = c^0. \quad (5)$$

Второе граничное условие связывает диффузионный поток вещества к поверхности электрода вдоль вектора нормали \vec{n} и скорость его расходования в ходе электродной реакции:

$$D \frac{\partial c}{\partial \vec{n}} \Big|_s = \vec{k} c. \quad (6)$$

Константа скорости \vec{k} экспоненциально зависит от перенапряжения $\eta = Vt$, которое в потенциодинамическом режиме поляризации линейно меняется во времени со скоростью, равной скорости сканирования потенциала $V = dE/dt$:

$$\vec{k} = \frac{i^0}{nFc^0} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} Vt\right). \quad (7)$$

Здесь i^0 – плотность тока обмена, α – коэффициент переноса заряда.

Вольтамперограмму процесса рассчитывали как зависимость плотности тока i от перенапряжения η , принимая во внимание следующее соотношение:

$$I = nFD \frac{\partial c}{\partial \vec{n}} \Big|_s. \quad (8)$$

Графически потенциодинамические кривые представляли в безразмерных H, Y -координатах, где $H = nF\eta/RT$ (безразмерное перенапряжение) и $Y = I\lambda/nFc^0DS_g$ (безразмерная сила тока).

Систему уравнений (1)–(8) решали численно методом конечных элементов в программе

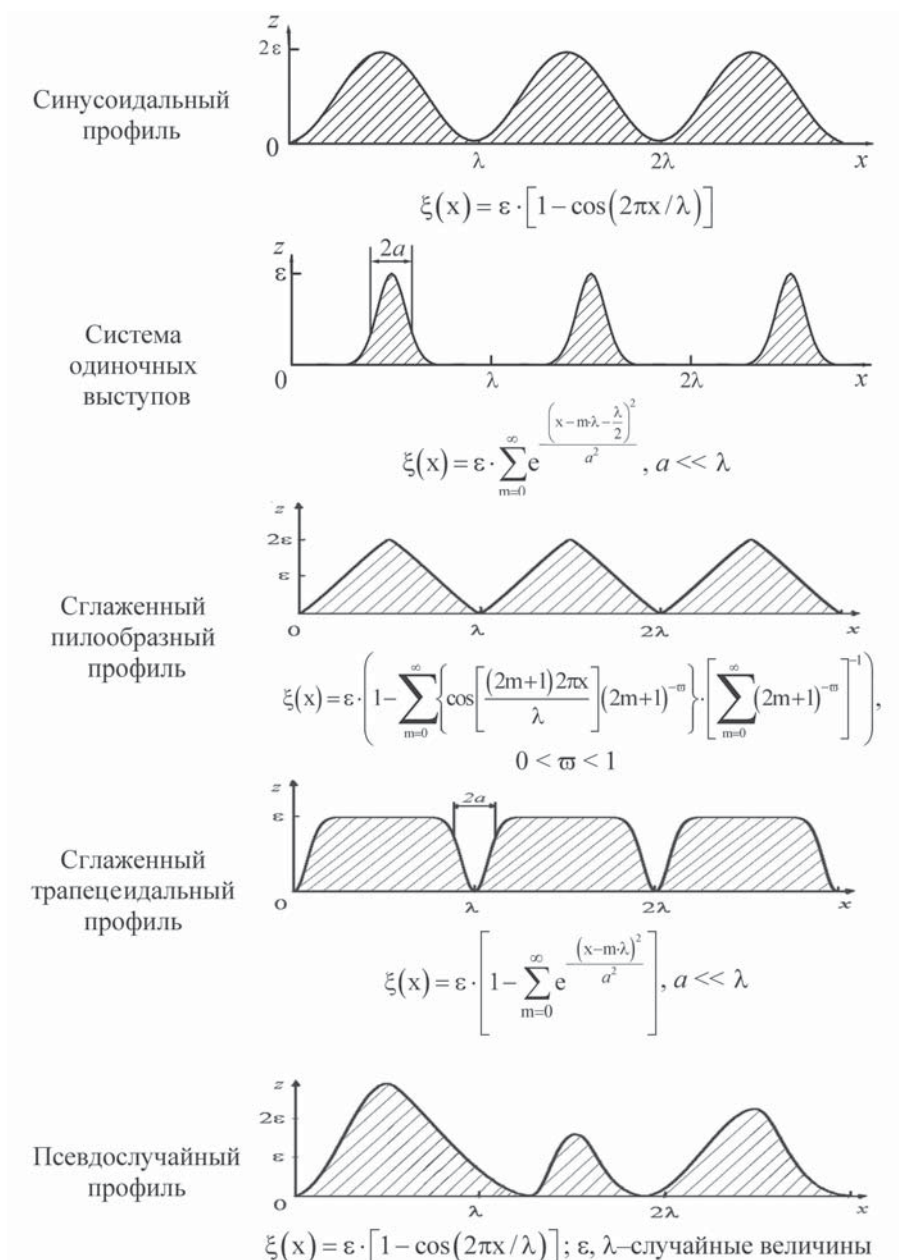


Рис. 1. Геометрические профили, моделирующие шероховатую поверхность электрода

Comsol Multiphysics [18, 19] при разных значениях безразмерной скорости сканирования потенциала $v = \frac{nF\lambda^2}{RTD} V$. В табл. 1 приведены значения входных расчетных параметров, которые выбирали так, чтобы они отвечали необратимому протеканию стадии переноса заряда на электроде, осложненному нестационарным диффузионным массопереносом *Red* в растворе электролита.

Для проверки адекватности выбора значений входных параметров, а также численного решения в целом на первом этапе работы сравнили

результаты, полученные в Comsol Multiphysics для идеально гладкого электрода с плоской поверхностью (рис. 2а), с аналитическим решением, известным из литературы [19]. Оказалось, что высота пика Y_{\max} на расчетных кривых пропорциональна корню квадратному из безразмерной скорости сканирования $v^{1/2}$ (рис. 2б). В логарифмических $H, \lg v$ -координатах линейно увеличивается и перенапряжение максимума $H_{\max} = nF\eta_{\max}/RT$. При этом результаты численного и аналитического решений полностью совпали, что позволило использовать разработанный алгоритм применительно к шероховатой поверхности электрода.

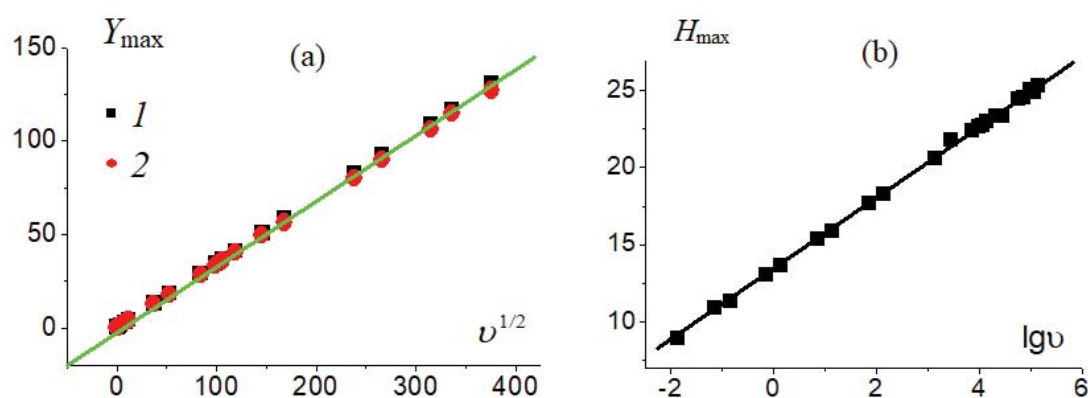


Рис. 2. Критериальные зависимости плотности тока (а) и перенапряжения (б) максимума вольтамперограммы необратимого электрохимического процесса, найденные по результатам аналитического (1) и численного (2) решений диффузионно-кинетической задачи и представленные в безразмерных координатах

Таблица 1. Значения параметров численного расчета

Параметр	Значение
Объемная концентрация диффузанта c^0	1 моль/м ³
Плотность тока обмена i^0	10 ⁻³ А/м ²
Число электронов n	1
Коэффициент переноса заряда α	0.5
Число Фарадея F	96485 Кл/моль
Универсальная газовая постоянная R	8.314 Дж/К·моль
Температура T	298 К
Коэффициент диффузии D	10 ⁻⁹ м ² /с
Фактор шероховатости f_r	1 ÷ 5
Расстояние между соседними неровностями λ	0.5 мкм
Скорость сканирования потенциала V	10 ⁻⁴ ÷ 10 ³ В/с

3. Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлены вольтамперограммы кинетически необратимого электрохимического процесса, рассчитанные для двух значений безразмерных скоростей сканирования потенциала v , которые различаются в 10⁷ раз. Как и на идеально гладком электроде, представленные кривые обладают характерным максимумом безразмерной плотности тока Y . При этом если скорость сканирования относительно мала, то высота максимума не зависит от фактора шероховатости (рис. 3а). При большой скорости сканирования, напротив, выявляется четкая зависимость высоты пика от f_r (рис. 3б).

Наблюдаемое различие в потенциодинамическом поведении рассматриваемой системы можно объяснить, анализируя концентрацион-

ное поле диффузанта вблизи электрода (рис. 4). При медленном сканировании потенциала к моменту достижения пика тока фронт диффузии успевает распространиться достаточно глубоко в раствор, приобретая плоскую форму. Высота неровностей электрода оказывается намного меньше толщины сформировавшегося диффузионного слоя. Как следствие, фактор шероховатости поверхности не влияет на силу тока (рис. 4а). Если же скорость сканирования велика, то по достижении пикового значения тока фронт диффузии распространяется в глубь раствора на весьма незначительное расстояние. В таком случае фронт диффузии повторяет профиль шероховатой поверхности, а высота неровностей значительно больше толщины диффузионного слоя (рис. 4б). Именно поэтому диффузионный поток электрохимически активного вещества, скорость электрохимической реакции и сила тока пропорциональны фактору шероховатости.

Рассмотрим зависимости силы тока максимума и перенапряжения максимума вольтамперограммы от скорости сканирования, построенные в критериальных для вольтамперометрии $Y_{max}, v^{1/2}$ - и $H_{max}, \lg v$ -координатах (рис. 5). Видно, что при $v < 1$ расчетные кривые совпадают, в то время как при $v > 2$ наблюдается их расхождение. Анализ показывает, что при $v \gg 1$ критериальные $Y_{max}, v^{1/2}$ -зависимости линейризуются и экстраполируются в начало координат. В свою очередь перенапряжение максимума H_{max} линейно зависит от логарифма скорости сканирования во всем интервале значений v только в случае идеально гладкой плоской поверхности электрода. Если процесс протекает на шероховатой поверхности, то зависимость H_{max} от $\lg v$ линейна лишь

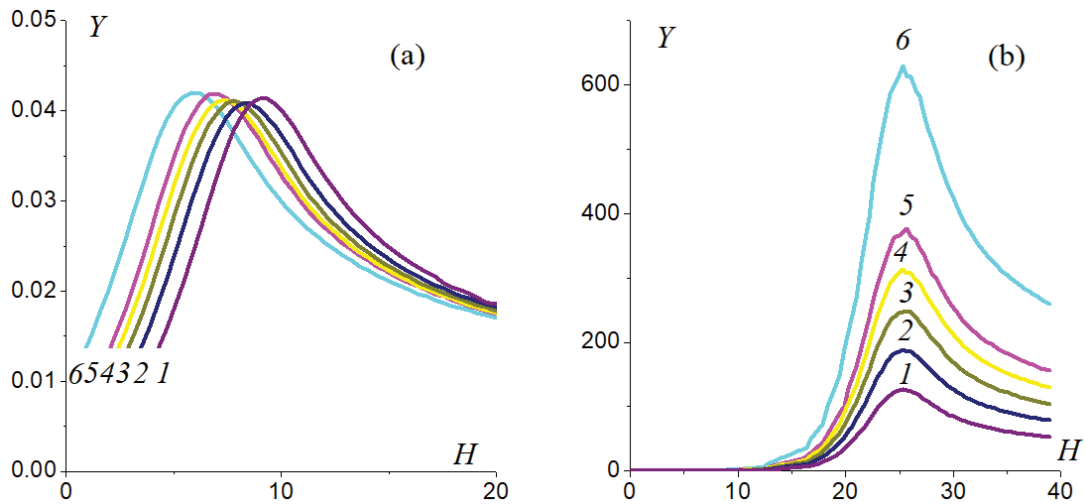


Рис. 3. Вольтамперограммы кинетически необратимого электрохимического процесса, протекающего на поверхности электрода с фактором шероховатости $f_r = 1$ (1), 1.5 (2), 2 (3), 2.5 (4), 3 (5), 5 (6), рассчитанные для гофрированного электрода с синусоидальной формой микронеровностей при безразмерной скорости сканирования потенциала $\nu = 0.0141$ (а) и 141000 (б)

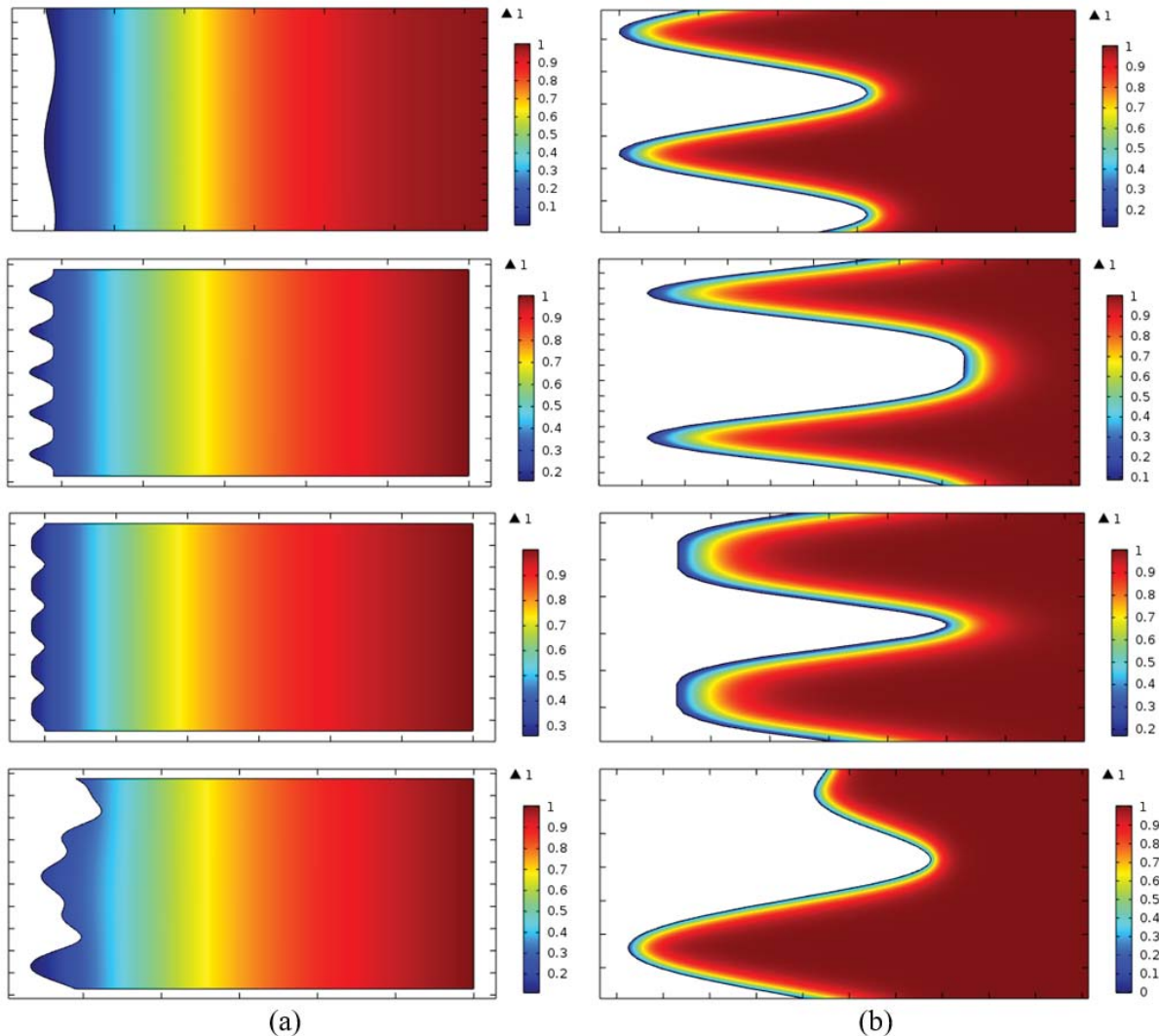


Рис. 4. Концентрационное поле диффузанта (в безразмерных единицах c/c^0) в растворе вблизи шероховатой поверхности различного гармонического типа к моменту достижения максимума тока при $f_r = 2$ и $\nu = 0.0141$ (а) и 141000 (б)

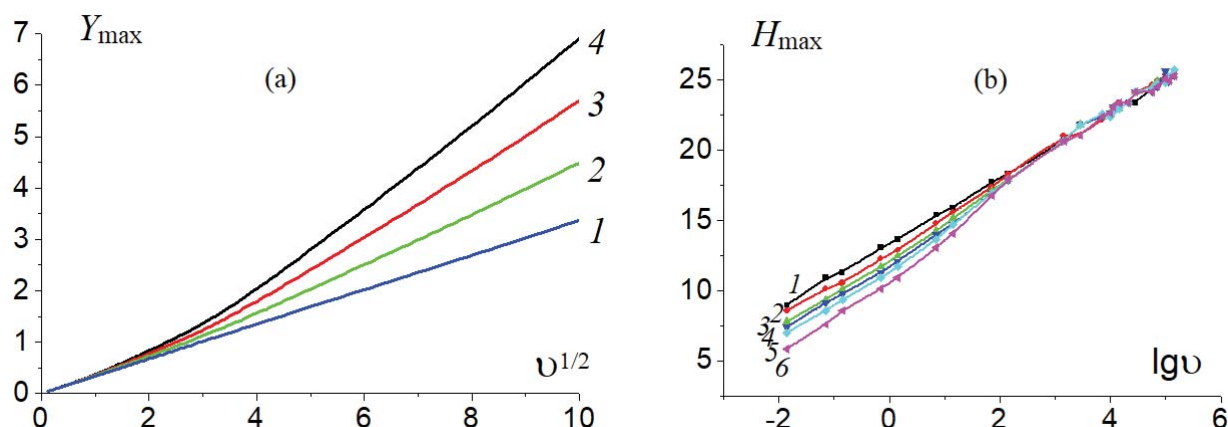


Рис. 5. Критериальные зависимости параметров вольтамперометрического максимума – тока пика (а) и перенапряжения пика (б), рассчитанные для идеально гладкой плоской (1) и синусоидальной (2)–(6) поверхности электрода при разных значениях фактора шероховатости $f_r = 1.5$ (2), 2 (3), 2.5 (4), 3 (5), 5 (6)

при $\lg v < 0$ и $\lg v > 3$, т. е. в области очень малых либо очень больших значений скорости сканирования потенциала. При этом если v мала, то перенапряжение максимума уменьшается с ростом фактора шероховатости.

Для электродов с неровностями различной формы на рис. 5 показана зависимость отношения токов на шероховатом и плоском электродах ϕ , которое далее будем называть «функция шероховатости». В том случае, когда время достижения максимума вольтамперограммы весьма мало (т.е. при высоких скоростях сканирования потенциала), функция шероховатости просто равна фактору шероховатости $\phi = f_r$. В таких условиях вольтамперометрического эксперимента учет шероховатости поверхности электрода является обязательным и сводится к делению силы тока на f_r . Если же скорость сканирования потенциала мала, то функция шероховатости равна единице, и коррекция тока в максимуме вольтамперограммы на шероховатость электрода не требуется.

К такому же выводу приходим, принимая во внимание поведение функции шероховатости ϕ , рассчитанной в широком диапазоне безразмерного времени достижения максимального тока $\tau_{\max} = Dt_{\max}/\lambda^2$. Независимость функции ϕ от фактора шероховатости f_r и от времени наблюдается лишь при относительно больших временах $\tau_{\max} > 50$ (рис. 6), т. е. при медленном сканировании потенциала. Если же ток максимума достигается быстро, что отвечает высоким скоростям сканирования и значениям $\tau_{\max} < 10^{-2}$, то $\phi = f_r$, поскольку диффузионный фронт повторяет профиль поверхности.

Сопоставление результатов расчета для шероховатых поверхностей различного гармонич-

еского типа показало, что геометрическая форма неровностей не влияет на форму вольтамперограмм независимо от значения скорости сканирования потенциала (рис. 7).

Необходимо отметить, что в реальных условиях дополнительно необходимо учитывать, что при высоких скоростях сканирования потенциала электрохимические измерения могут быть осложнены протеканием через электрод нефарадеевского емкостного тока. Его возникновение вызвано зарядением двойного электрического слоя, электрическая емкость которого (особенно при высокоразвитой поверхности) может достигать очень больших величин. Учет данного эффекта не входил в задачи настоящей работы и требует дополнительного исследования в рамках соответствующей диффузионно-кинетической задачи.

4. Выводы

Численным решением нестационарной диффузионно-кинетической задачи показано, что учет шероховатости поверхности электрода в вольтамперометрии необратимого электрохимического процесса, осложненного нестационарным диффузионным переносом электроактивного вещества, является обязательным, если скорость сканирования потенциала относительно велика. В этих условиях по достижении пикового значения тока фронт диффузии распространяется в глубь раствора на весьма незначительное расстояние, и диффузионный слой полностью повторяет профиль шероховатой поверхности, поэтому плотность потока диффузии и плотность тока должны быть нормированы на фактор шероховатости электрода. Если же скорость сканирования потенциала относительно

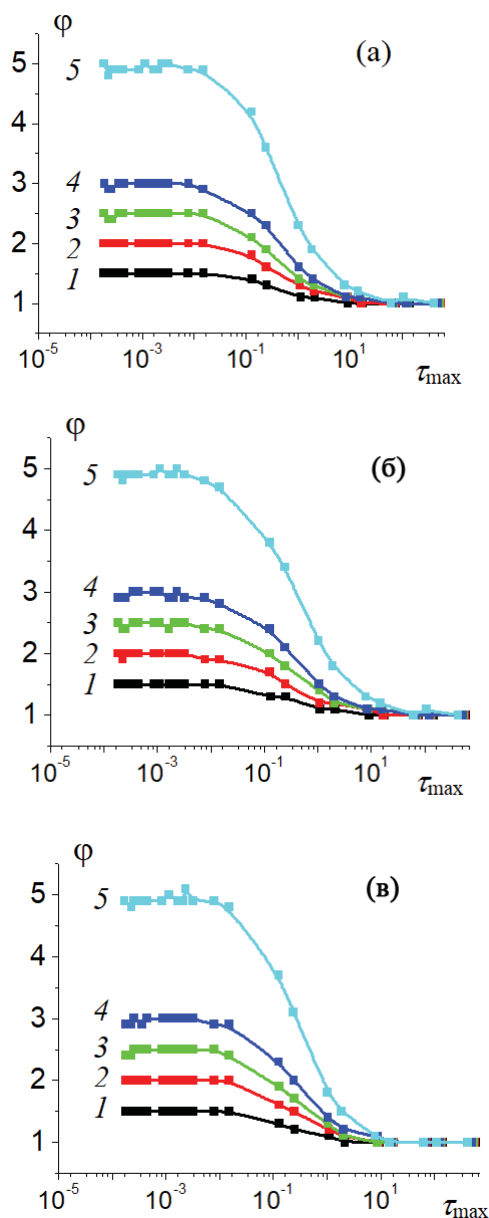


Рис. 6. Транзиенты функции шероховатости, рассчитанные для синусоидальной (а), пилообразной (б) и состоящей из одиночных выступов (в) поверхностей при значениях фактора шероховатости $f_r = 1.5$ (1), 2 (2), 2.5 (3), 3 (4), 5 (5)

мала, то к моменту достижения пика тока фронт диффузии распространяется глубоко в раствор и полностью сглаживается, поэтому плотность потока диффузии и плотность тока пропорциональны не истинной, а геометрической площади электрода.

Конфликт интересов

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

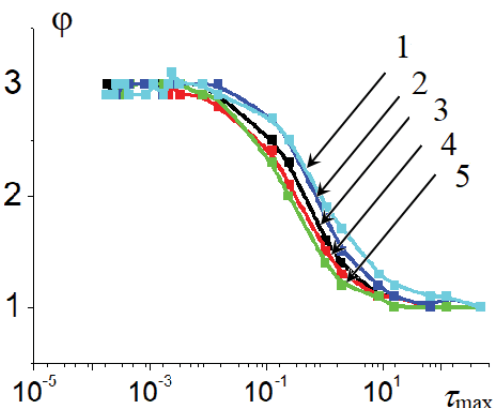


Рис. 7. Транзиенты функции шероховатости, рассчитанные для случайной (1), трапециoidalной (2), синусоидальной (3), пилообразной (4), состоящей из одиночных выступов (5) поверхностей при значении фактора шероховатости $f_r = 3$

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

Список литературы

1. Compton R. G., Banks Craig E. *Understanding Voltammetry*. World Scientific; 2007. 371 p. DOI: <https://doi.org/10.1142/6430>
2. Vvedenskii A. V., Kozaderov O. A. Linear voltammetry of anodic selective dissolution of homogeneous metallic alloys. In: Saito Y., Kikuchi T. (eds.) *Voltammetry: theory, types and applications*. New York: Nova Science Publishers, Inc.; 2014. 349 p.
3. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications. 2nd edition*. New York: Wiley; 2000. 856 p.
4. Галюс З. *Теоретические основы электрохимического анализа*. М.: Мир; 1974. 552 с.
5. Matsuda H., Ayabe J. Z. Zur theorie der randles-sevcikschen kathodenstrahl-polarographie. *Z. Electrochem.* 1955;59(6): 494–503. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19550590605>
6. Menshykau D., Streeter I., Compton R. G. Influence of electrode roughness on cyclic voltammetry. *J. Phys. Chem. C.* 2008;112(37): 14428–14438. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp8047423>
7. Menshykau D., Compton R. G. Influence of electrode roughness on stripping voltammetry: mathematical modeling and numerical simulation. *J. Phys. Chem. C.* 2009;113(35): 15602–15620. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp904187t>
8. Козадеров О. А., Введенский А. В. Вольтамперометрия селективного растворения бинарного гомогенного металлического сплава в условиях твердофазного массопереноса. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011;13(4): 452–459. Режим доступа: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_4_2011_010.pdf

9. Козадеров О. А., Лозовский В. В., Введенский А. В. Хроновольтамперометрия анодного растворения сплавов Ag-Au в нитратной среде. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2008;44(4): 359–368. Режим доступа: <http://naukarus.com/hronovoltamperometriya-anodnogo-rastvoreniya-splavov-ag-au-v-nitratnoy-srede>
10. Козадеров О. А., Введенский А. В. Вольтамперометрия селективного растворения Ag, Au-сплавов в условиях твердофазно-жидкофазного массопереноса. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013;49(6): 661–670. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044185613060090>
11. Prasad M. Arun, Sangaranarayanan M. V. Formulation of a simple analytical expression for irreversible electron transfer processes in linear sweep voltammetry and its experimental verification. *Electrochimica Acta*. 2004;49(16): 2569–2579. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.028>
12. Singh T., Dutt J. Linear sweep voltammetry at the tubular graphite electrode: Part II. Totally irreversible processes. *J. of Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochemistr.* 1985;196(1): 35–42. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(85\)85078-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(85)85078-6)
13. Jin W., Cui H., Zhu L., Wang Sh. On the theory of the integer and half-integer integral and derivative linear potential sweep voltammetry for a totally irreversible interfacial reaction. *J. of Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochemistr.* 1991;309(1–2): 37–47. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)87002-L](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)87002-L)
14. Aoki K., Tokuda K., Matsuda H. Theory of linear sweep voltammetry with finite diffusion space: Part II. Totally irreversible and quasi-reversible cases. *J. of Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochemistr.* 1984;160(1–2): 33–45. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80113-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80113-8)
15. Andricacos P. C., Cheh H. Y. The application of linear sweep voltammetry to a rotating disk electrode for a first-order irreversible reaction. *J. of Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochemistr.* 1981;124(1–2): 95–101. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80287-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80287-2)
16. Kohler H., Piron D. L., Bйlanger G. A Linear Sweep Voltammetry theory for irreversible electrode reactions with an order of one or higher: I. Mathematical formulation. *J. of the Electrochemical Society*. 1987;134(1): 120–126. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2100388>
17. Nahir T. M., Clark R. A. Bowden E. F. Linear-sweep voltammetry of irreversible electron transfer in surface-confined species using the marcus theory. *Anal. Chem.* 1994;66(15): 2595–2598. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac00087a027>
18. Трухан С. Н., Деревщиков В. С. *Компьютерное моделирование процессов и явлений физической химии*. Новосибирск: НИИГУ; 2012. 75 с.
19. Красников Г. Е., Нагорнов О. В., Старостин Н. В. *Моделирование физических процессов с использованием пакета Comsol Multiphysics*. М.: НИЯУ МИФИ; 2012. 184 с.
20. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. *Электрохимия: Учебник для вузов*. М.: Химия; 2001. 624 с.

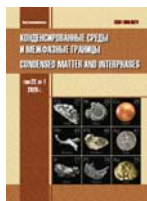
Информация об авторах

Бедова Евгения Валерьевна, аспирант кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: iev.vsu@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1284-7909>.

Колганова Дарья Игоревна, студентка кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kolganovadi@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9660-0761>.

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ok@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2823>

Поступила в редакцию 28.04.2020

Принята к публикации 15.05.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 546.05

Синтез, структура и люминесцентные свойства нового двойного бората $K_3Eu_3B_4O_{12}$

©2020 Е. В. Ковтунец[✉], А. К. Субанаков, Б. Г. Базаров

Байкальский институт природопользования СО РАН,
ул. Сахьяновой, 6, 670047 Улан-Удэ, Республика Бурятия, Российская Федерация

Аннотация

Установлено образование нового двойного бората $K_3Eu_3B_4O_{12}$. По данным уточнения кристаллической структуры методом Ритвелда соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 10.6727(7) \text{ \AA}$, $b = 8.9086(6) \text{ \AA}$, $c = 13.9684(9) \text{ \AA}$, $\beta = 110.388(2)^\circ$ (пр. гр. P2/c). Структура $K_3Eu_3B_4O_{12}$ представляет собой ажурные слои $[Eu_8(BO_3)_8]_\infty$, расположенные почти параллельно плоскости ab , образованные пятиугольными бипирамидами EuO_7 , октаэдрами EuO_6 и присоединенными к ним через общие вершины треугольниками BO_3 . Связь между соседними слоями осуществляется посредством пятиугольных бипирамид EuO_7 , треугольников BO_3 и катионов калия. В спектре люминесценции наблюдается доминирование заметной полосы на длине волны 611 нм, обусловленной переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ иона Eu^{3+} .

Ключевые слова: двойные бораты калия и редкоземельных элементов, керамическая технология, метод Ритвелда, люминесцентные свойства.

Источник финансирования: Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН №0339-2019-0007 и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект №18-08-00985 а).

Для цитирования: Ковтунец Е. В., Субанаков А. К., Базаров Б. Г. Синтез, структура и люминесцентные свойства нового двойного бората $K_3Eu_3B_4O_{12}$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(2): 219–224. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2823>

1. Введение

В последние годы большое внимание уделяется синтезу и исследованию двойных и тройных соединений с борокислородными группировками. Среди представителей этого класса получено много фаз, обладающих функционально значимыми (люминесцентными, нелинейно-оптическими и др.) свойствами [1,2].

Ранее в результате изучения фазовых равновесий в системах $Rb_2O - RE_2O_3 - B_2O_3$ ($RE = Nd, Eu, Ho$) обнаружено существование двух семейств изоструктурных двойных боратов составов $Rb_3REB_6O_{12}$ [3,4] и $Rb_3RE_2B_5O_9$ [5]. Настоящая работа является продолжением проводимых нами систематических исследований, направленных на выявление, получение и всестороннюю ха-

рактеризацию двойных боратов, в состав которых входят катион щелочного металла и редкоземельный элемент.

В рамках исследования фазообразования в системе $K_2O - Eu_2O_3 - B_2O_3$ впервые получено соединение $K_3Eu_3B_4O_{12}$, изоструктурное $K_3Gd_3B_4O_{12}$ [6].

2. Экспериментальная часть

Для синтеза использовали K_2CO_3 , Eu_2O_3 и H_3BO_3 квалификации «ос.ч.». Высокотемпературный отжиг проводили в программируемой лабораторной печи Naberthern L3/11/P320, охлаждение осуществляли инерционно вместе с печью.

Рентгенографические данные синтезированного образца получены при комнатной температуре на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE Bruker AXS с детектором Vantec-1

✉ Ковтунец Евгений Викторович,
e-mail: kovtunets@binm.ru



(CuK_{α} -излучение, интервал съемки $2\theta = 5-100^\circ$, шаг сканирования – 0.02076°).

Обработку экспериментальных данных и уточнение кристаллической структуры полученного соединения методом Ритвельда выполняли с использованием программного комплекса TOPAS 4.2 [7]. Все рефлексы на дифрактограмме $K_3Eu_3B_4O_{12}$ удовлетворительно индицируются в моноклинной ячейке (пространственная группа $P2/c$).

Спектры люминесценции регистрировались с помощью двойного монохроматора СДЛ-1 с решетками $600 \text{ штр.} \cdot \text{мм}^{-1}$ и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106, возбуждение производилось ксеноновой лампой высокого давления ДКШ-150 через монохроматор МДР-2 с дифракционной решеткой $1200 \text{ штр.} \cdot \text{мм}^{-1}$. В качестве подложки для нанесения образца выступал полированный беспримесный кристалл LiF, который закрепляли в держателе.

Синтез $K_3Eu_3B_4O_{12}$ проводили по керамической технологии путем ступенчатого отжига смеси реактивов, взятых в стехиометрических количествах.

Для обезвоживания карбонат кальция и оксид европия предварительно отжигали при 800°C в течение 24 часов. Реакционную смесь тщательно перетирали в агатовой ступке для лучшей гомогенизации и ступенчато нагревали до 300 и 600°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдержкой 5 часов при этих температурах. Затем образец гомогенизировали и продолжали отжиг при $750-850^\circ\text{C}$ в течение 48 часов (промежуточные перетирания через каждые 8 часов прокаливания).

3. Результаты и их обсуждение

Синтезированный образец двойного бората представляет собой сыпучий порошок белого цвета.

Кристаллическая структура $K_3Eu_3B_4O_{12}$ уточнена по рентгенограмме порошка методом Ритвельда. Положения атомов для начальной модели были взяты из структуры $K_3Gd_3B_4O_{12}$ и уточнены в изотропном приближении с «мягкими» ограничениями на расстояния В–О и углы связей В–О–В. Уточнение выполняли путем постепенного добавления уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона. Для описания формы пиков использовалась функция Пирсон-VII. Тепловые параметры (B_{iso}) для атомов Eu и K уточняли независимо, для атомов O и B принимали эквивалентными. В процессе уточнения вводились поправки на

текстурирование образца и анизотропное уширение пиков в рамках модели сферических гармоник [8]. Уточнение заселенностей позиций разупорядоченных атомов кислорода O1, O9 и O9r не проводилось, так как попытки уточнить заселенности разупорядоченных атомов не привели к улучшению описания рентгенограммы.

Результаты уточнения, полученные для $K_3Eu_3B_4O_{12}$ представлены в табл. 1, координаты атомов и тепловые параметры в табл. 2, а расчетная и экспериментальная рентгенограммы с разностной кривой показаны на рис. 1.

Характерной особенностью структуры синтезированного соединения являются ажурные слои $[Eu_8(BO_3)_8]_{\infty}$, расположенные почти параллельно плоскости ab . Слои образованы пятиугольными бипирамидами EuO_7 , октаэдрами EuO_6 и присоединенными к ним через общие вершины треугольниками BO_3 (см. рис. 2). Связь между соседними слоями осуществляется посредством пятиугольных бипирамид EuO_7 , треугольников BO_3 и катионов калия.

Центрами свечения в исследуемой фазе являются ионы Eu^{3+} [9], обладающие интенсивной красной люминесценцией. Во всех спектрах выделяются пять полос, характерных для переходов в $4f$ -конфигурации иона Eu^{3+} с возбужденного метастабильного состояния 5D_0 на компоненты мультиплетов 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). На

Таблица 1. Кристаллографические характеристики и параметры уточнения структуры $K_3Eu_3B_4O_{12}$

Пространственная группа:	$P2/c$
$a, \text{Å}$	10.6727(7)
$b, \text{Å}$	8.9086(6)
$c, \text{Å}$	13.9684(9)
$\beta, ^\circ$	110.388(2)
$V, \text{Å}^3$	1244.90(14)
Z	4
Интервал $2\theta, ^\circ$	8–100
Количество рефлексов	1295
Количество уточняемых параметров	120
$R_{\text{wp}}, \%$	1.77
$R_p, \%$	1.39
$R_{\text{exp}}, \%$	1.45
χ^2	1.22
$R_B, \%$	0.55

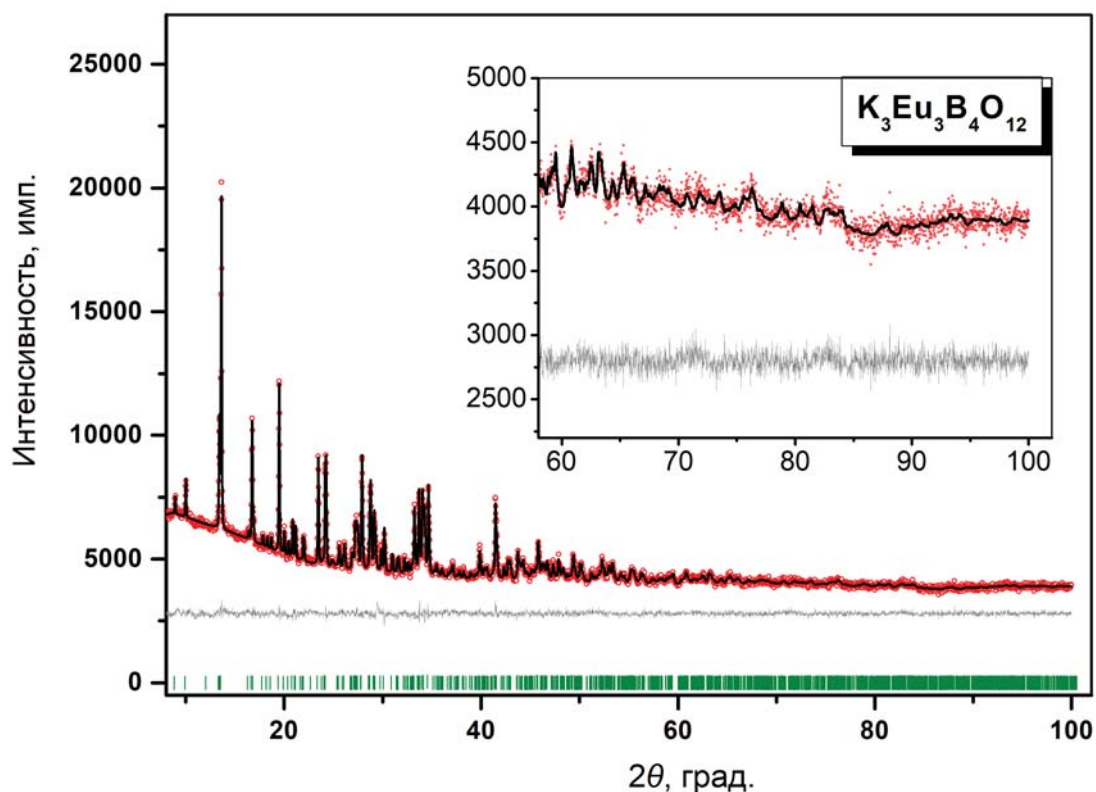


Рис. 1. Экспериментальная (кружки), вычисленная (линия), разностная и штрихрентгенограммы $K_3Eu_3B_4O_{12}$

Таблица 2. Относительные координаты и тепловые параметры (\AA^2) $K_3Eu_3B_4O_{12}$

Атом	x	y	z	Заселенность	$B_{iso}, \text{\AA}^2$
Eu1	1/2	0.6925 (8)	1/4	1	0.2 (4)
Eu2	0.7884 (6)	1.3014 (5)	0.2502 (4)	1	1.0 (3)
Eu3	0.6643 (6)	0.9684 (7)	0.1195 (4)	1	1.0 (3)
Eu4	1	0.7648 (8)	1/4	1	1.3 (4)
K1	0.418 (2)	0.357 (2)	0.095 (1)	1	1.5 (6)
K2	0.887 (2)	1.431 (2)	0.042 (1)	1	1.4 (7)
K3	0.798 (2)	0.935 (2)	0.402 (1)	1	1.5 (7)
B1	1/2	1.111 (3)	1/4	1	2.0 (15)
B2	0.737 (2)	0.594 (2)	0.228 (2)	1	2.0 (15)
B3	0.877 (3)	0.758 (3)	0.016 (2)	1	2.0 (15)
B4	0.626 (2)	1.221 (2)	-0.008 (2)	1	2.0 (15)
B5	1	1.101 (3)	1/4	1	2.0 (15)
O1	0.517 (3)	0.960 (2)	0.233 (2)	0.5	0.9 (5)
O2	0.392 (3)	1.156 (2)	0.274 (3)	1	0.9 (5)
O3	0.641 (2)	0.499 (3)	0.236 (2)	1	0.9 (5)
O4	0.854 (2)	0.539 (3)	0.220 (3)	1	0.9 (5)
O5	0.713 (3)	0.751 (4)	0.230 (3)	1	0.9 (5)
O6	0.847 (3)	0.712 (4)	-0.086 (2)	1	0.9 (5)
O7	0.999 (2)	0.721 (4)	0.088 (2)	1	0.9 (5)
O8	0.784 (2)	0.840 (4)	0.042 (2)	1	0.9 (5)
O9	0.502 (6)	1.154 (6)	-0.027 (3)	0.537	0.9 (5)
O9p	0.567 (5)	1.089 (3)	-0.058 (1)	0.463	0.9 (5)
O10	0.628 (3)	1.348 (2)	-0.067 (1)	1	0.9 (5)
O11	0.722 (3)	1.214 (2)	0.089 (2)	1	0.9 (5)
O12	0.891 (2)	1.025 (3)	0.253 (2)	1	0.9 (5)
O13	1	1.254 (2)	1/4	1	0.9 (5)

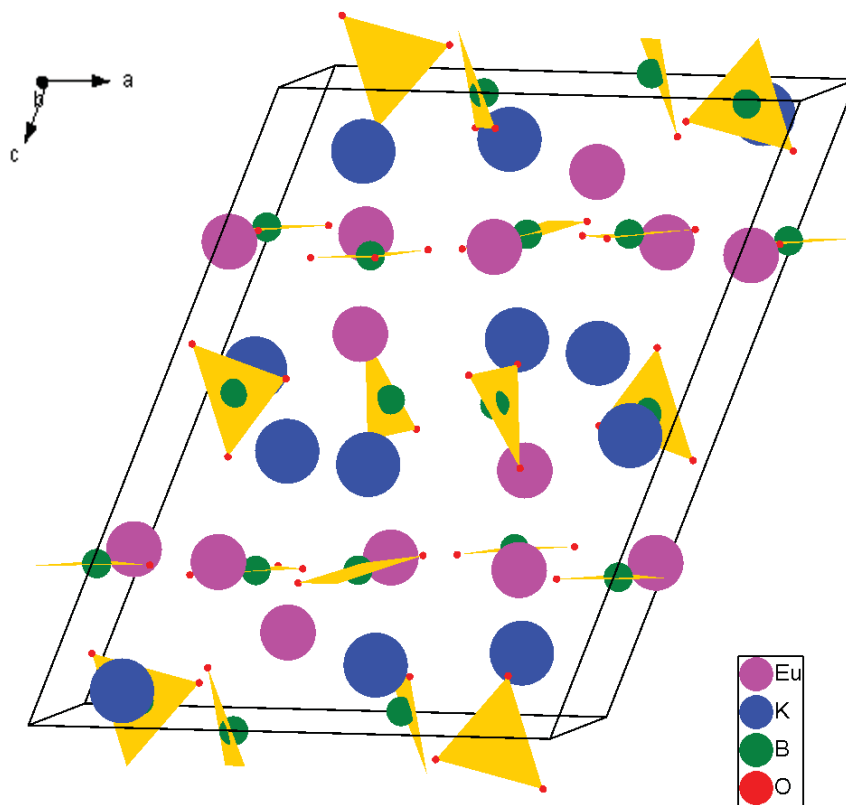


Рис. 2. Кристаллическая структура $K_3Eu_3B_4O_{12}$

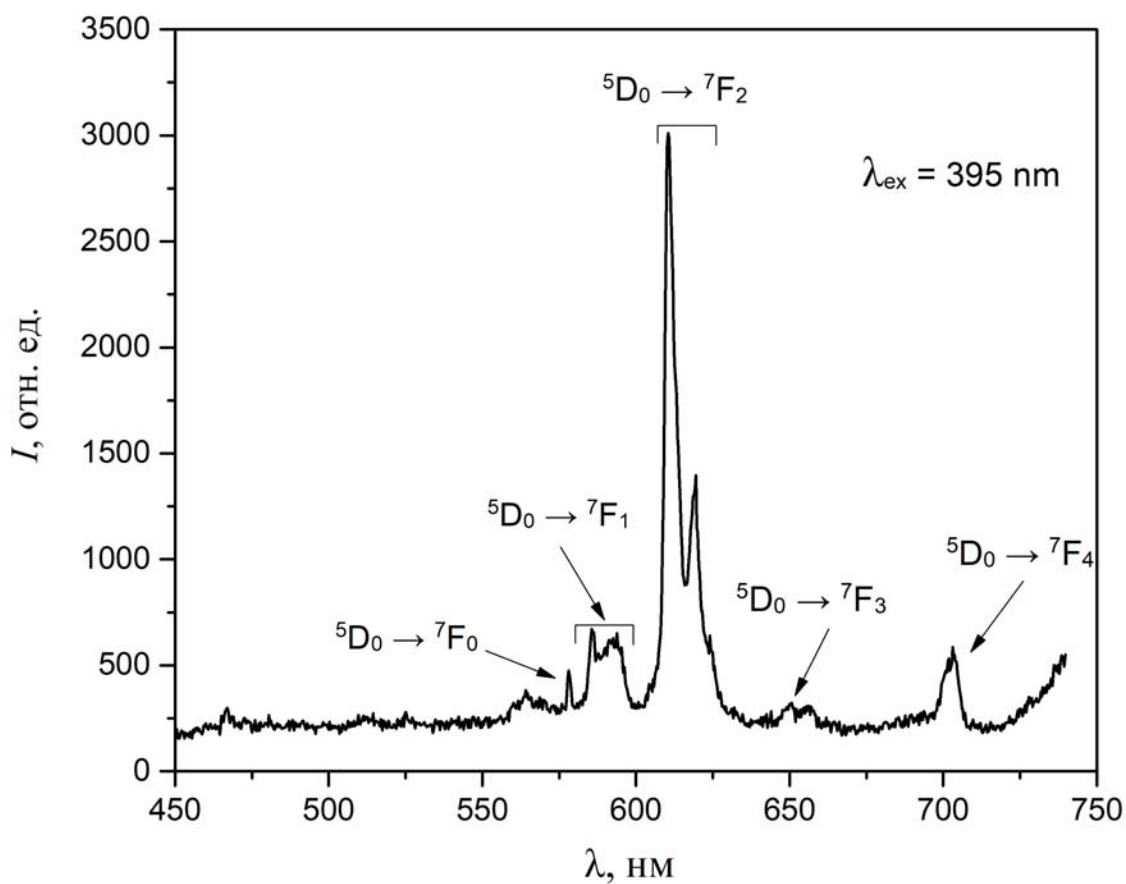


Рис. 3. Спектр люминесценции $K_3Eu_3B_4O_{12}$, длина волны возбуждения 395 nm

рис. 3 представлен спектр свечения $K_3Eu_3B_4O_{12}$, а в табл. 3 приведены длины волн составляющих спектров Eu^{3+} .

При изучении структуры люминесцентных материалов большой интерес представляет переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ конфигурации $4f$ иона Eu^{3+} . Тот факт, что в области данного перехода присутствует лишь один пик, характеризующийся незначительным уширением, свидетельствует о близком сходстве кристаллохимического окружения четырех позиций иона Eu^{3+} в элементарной ячейке. Отношение максимальных интенсивностей полос, соответствующих переходам $({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ составляет 4.482, что указывает на низкую симметрию занимаемых пози-

ций ионом Eu^{3+} в кристаллической структуре $K_3Eu_3B_4O_{12}$ [10]. Это согласуется с результатами структурных исследований.

В спектре возбуждения (см. рис. 4) наблюдаются полосы $4f^6-4f^6$ -переходов европия с основного состояния на вышележащие уровни: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_5$ (320.0 nm), ${}^7D_0 \rightarrow {}^5D_4$ (363.6 nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^5L_7$ (383.8 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (395.5 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (466.7 nm). Наиболее интенсивными являются две узкие резонансные полосы, соответствующие переходам ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$.

4. Заключение

Таким образом, по керамической технологии путем ступенчатого отжига синтезирован новый двойной борат калия-европия состава $K_3Eu_3B_4O_{12}$. По результатам уточнения кристаллической структуры методом Ритвелда синтезированная фаза изоструктурна соединению $K_3Gd_3B_4O_{12}$, кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 10.6727(7) \text{ \AA}$, $b = 8.9086(6) \text{ \AA}$, $c = 13.9684(9) \text{ \AA}$, $\beta = 110.388(2)^\circ$ (пр. гр. P2/c).

Изучены люминесцентные свойства $K_3Eu_3B_4O_{12}$. Свечение происходит благодаря оптическим переходам в $4f$ -конфигурации иона

Таблица 3. Длины волн (nm) составляющих спектров Eu^{3+} в $K_3Eu_3B_4O_{12}$

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
578.1	585.6	610.4	650.7	701.9
	586.5			
	590.2			
	592.6			
	593.8			
	596.2			
	619.8	656.5	703.0	

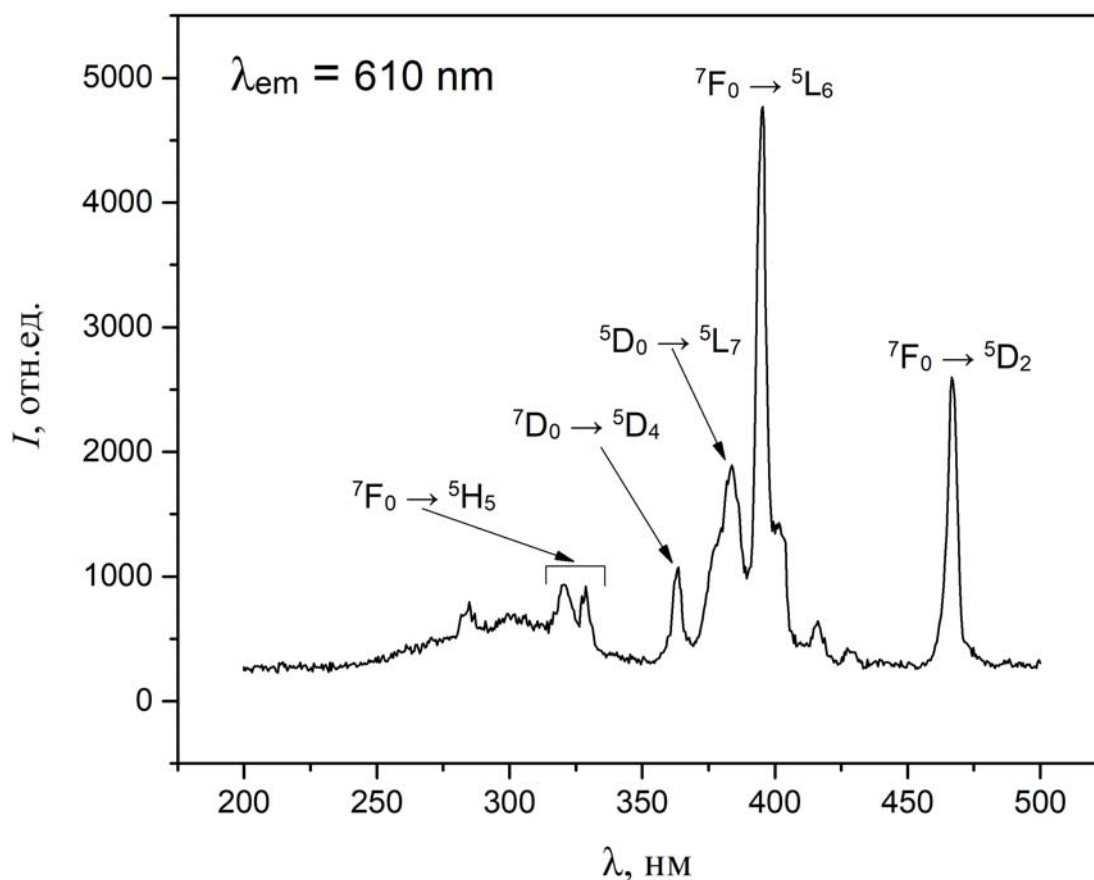


Рис. 4. Спектр возбуждения $K_3Eu_3B_4O_{12}$, длина волны регистрации 610 nm

Eu^{3+} . Наиболее яркое свечение, представляющее яркий красный монохромный цвет, отмечено в полосе электродипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, что удобно при создании экранных люминофоров, обладающих высокой контрастностью цветов.

Благодарности

Рентгенографические данные получены на оборудовании ЦКП Бурятского научного центра СО РАН. Спектры люминесценции получены на оборудовании ЦКП Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

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. Xie Z., Mutailipu M., He G., Han G., Wang Y., Yang Z., Zhang M., Pan S. A series of rare-earth borates $K_7MRE_2B_{15}O_{30}$ (M = Zn, Cd, Pb; RE = Sc, Y, Gd, Lu) with large second harmonic generation responses. *Chemistry of Materials*. 2018;30(7): 2414–2423. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00491>
2. Mutailipu M., Xie Z., Su X., Zhang M., Wang Y., Yang Z., Janjua M. R. S. A., Pan S. Chemical cosubstitution-oriented design of rare-earth borates as potential ultraviolet nonlinear optical materials. *Journal of the American Chemical Society*. 2017;139(50): 18397–18405. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11263>
3. Atuchin V. V., Subanakov A. K., Aleksandrovsky A. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G., Dorzhieva S. G., Gavrilova T. A., Krylov A. S., Molokeyev M. S., Oreshonkov A. S., Pugachev A. M., Tushinova Yu. L., Yeliseyev A. P. Exploration of structural, thermal, vibrational and spectroscopic properties of new non-centrosymmetric double borate $Rb_3NdB_6O_{12}$. *Advanced Powder Technology*. 2017;28(5): 1309–1315. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.02.019>
4. Atuchin V. V., Subanakov A. K., Aleksandrovsky A. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G., Gavrilova T. A., Krylov A. S., Molokeyev M. S., Oreshonkov A. S., Stefanovich S. Yu. Structural and spectroscopic properties of new noncentrosymmetric selfactivated borate $Rb_3EuB_6O_{12}$ with B_5O_{10} units. *Materials & Design*. 2018;140: 488–494. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.12.004>

5. Subanakov A. K., Kovtunets E. V., Bazarov B. G., Dorzhieva S. G., Bazarova J. G. New double holmium borates: $Rb_3HoB_6O_{12}$ and $Rb_3Ho_2B_3O_9$. *Solid State Sciences*. 2020;105: 106231. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106231>

6. Zhao J., Zhao D., Liu B.-Z., Xue Y.-L., Fan Y.-P., Zhang S.-R., Zong Q. $K_3Gd_3B_4O_{12}$: a new member of rare-earth orthoborate for luminescent host matrix. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018;29(24): 20808–20819. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0223-6>

7. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. *User's Manual*. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008. 68 p.

8. Järvinen M. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect. *Journal of Applied Crystallography*. 1993;26(4): 525–531. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889893001219>

9. Tanner P. A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. *Chemical Society Reviews*. 2013;12: 5090 DOI: <https://doi.org/10.1039/c3cs60033e>

10. Zhao D., Ma F.-X., Wu Z.-Q., Zhang L., Wei W., Yang J., Zhang R.-H., Chen P.-F., Wu S.-X. Synthesis, crystal structure and characterizations of a new red phosphor $K_3EuB_6O_{12}$. *Materials Chemistry and Physics*. 2016;182: 231–236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.07.027>

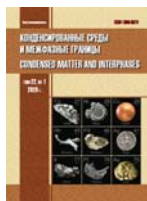
Информация об авторах

Ковтунец Евгений Викторович, аспирант лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: kovtunets@binm.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1301-1983>.

Субанаков Алексей Карпович, к. х. н., с. н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: subanakov@binm.bscnet.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1674-283X>.

Базаров Баир Гармаевич, д. ф.-м. н., доцент, в. н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: bazbg@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1712-6964>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2834>

Поступила в редакцию 19.02.2020

Принята к публикации 15.04.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 546.161+546.05+535.37

Исследование люминесценции твердых растворов на основе фторида иттрия, легированных иттербием и европием для фотоники

© 2020 С. В. Кузнецов^{✉а}, А. С. Низамутдинов^б, Э. И. Мадиров^б, В. А. Конюшкин^а,
А. Н. Накладов^а, В. В. Воронов^а, А. Д. Япрынцева^с, В. К. Иванов^с, В. В. Семашко^б,
П. П. Федоров^а

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

^бКазанский Федеральный университет,
ул. Кремлевская, 18, Казань 420008, Российская Федерация

^сИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва 119991, Российская Федерация

Аннотация

Подавляющая часть мирового рынка солнечных фотоэлектрических устройств основывается на кремниевых технологиях. Актуальной задачей является повышение эффективности их работы за счет использования люминесцентных покрытий, в том числе преобразующих излучение из УФ-синей области спектра в ближний инфракрасный диапазон, где кремний поглощает излучение с наибольшей эффективностью (стоксовая, или даун-конверсионная люминесценция) или из инфракрасной области спектра в ближний инфракрасный диапазон (ап-конверсионная люминесценция). Целью данного исследования были синтез и исследование спектрально-кинетических характеристик однофазных твердых растворов $Y_{1-x-y}Eu_xYb_yF_3$ и определение квантового выхода даун-конверсионной люминесценции.

Методом высокотемпературного сплавления были синтезированы однофазные образцы твердых растворов $Y_{1-x-y}Eu_xYb_yF_3$ ромбической сингонии. Для серий образцов с различным соотношением Eu^{3+}/Yb^{3+} при двойном допировании этими ионами было подтверждено образование соответствующих твердых растворов с кристаллической решеткой фазы β - YF_3 . Химический состав установлен энергодисперсионным анализом и было определено, что он соответствует номинальному. Показано, что при возбуждении на длинах волн 266 и 296 нм наблюдается люминесценция как ионов Eu^{3+} , так и ионов Yb^{3+} , что свидетельствует об перспективе их использования в качестве сенсбилизаторов УФ излучения. При этом при возбуждении на длине волны 266 нм регистрируется люминесценция ионов Eu^{2+} . Максимальные квантовые выходы даун-конверсионной люминесценции иттербия в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн со значением 2.2 % при возбуждении на длине волны 266 нм были зарегистрированы для $YF_3:Eu:Yb$ при соотношениях $Eu^{3+}:Yb^{3+}$ 0.1:10.0 и 0.05:5.00.

Ключевые слова: фториды редкоземельных элементов, люминофоры, солнечные панели, даун-конверсионная люминесценция.

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-73-20352.

Для цитирования: Кузнецов С. В., Низамутдинов А. С., Мадиров Э. И., Конюшкин В. А., Накладов А. Н., Воронов В. В., Япрынцева А. Д., Иванов В. К., Семашко В. В., Федоров П. П. Исследование люминесценции твердых растворов на основе фторида иттрия, легированных иттербием и европием для фотоники. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(2): 225–231. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2834>

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



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

подавляющая часть мирового рынка солнечных фотоэлектрических устройств основывается на кремниевых технологиях. Согласно отчету Фраунгоферского Института солнечной энергии (Fraunhofer ISE) за 2017 год, широкомасштабное использование кремния основывается на доступности и дешевизне сырья, высоком совершенстве технологии производства кремния требуемой степени чистоты, его нетоксичности для человека и окружающей среды [1]. Это связано со значительным упрощением технологии очистки дешевого кремния до приемлемого уровня чистоты [2]. С 2008 по 2017 год произошло значительное снижение стоимости солнечного электричества с 3 долл. США / Вт до 0.3 долл. США / Вт [1]. Отдельно следует отметить, что вышедшие из строя солнечные панели уже сейчас можно перерабатывать как отходы электронных компонентов (*e-waste*). Это сильно отличает их от новых интенсивно разрабатываемых органо-галогенидных материалов со структурой перовскита типа $R\text{PbX}$ (R – органический радикал, X – Br или I или их твердый раствор) [3–5]. Особо следует отметить, что большинство таких веществ менее химически устойчивы и разлагаются в течение нескольких лет, а переработка тяжелых элементов требует создания отдельных производств и существенных инвестиций.

Одним из существенных недостатков кремния является низкая эффективность преобразования (менее 25 % даже для лучших образцов [6, 7]) солнечного света в электричество. В реальности в РФ на одном из крупнейших заводов по созданию кремниевых солнечных панелей в городе Новочебоксарске достигнут КПД генерации солнечной энергии 22.5 %. Существуют различные возможности для повышения эффективности кремниевых солнечных элементов за счет использования многослойных структур, структур с различной архитектурой поверхности и люминесцентных покрытий [8, 9]. Спектр fotocувствительности и максимальная генерация электричества кремнием не совпадают со спектром Солнца [6]. Максимальная светочувствительность кремния находится в области 900–1100 нм, что совпадает со спектральным диапазоном излучения трехвалентных ионов иттербия. В результате возможно повышение эффективности солнечно-кремниевых фотоэлектрических элементов с использованием люминесцентных покрытий.

Для этих целей предлагается использовать люминофоры, которые за счет каскада различ-

ных процессов, например, ступенчатых переходов между состояниями соответствующих ионов, передачи энергии, либо за счет кооперативных процессов преобразуют излучение из УФ-синей области спектра (даун-конверсионная люминесценция) [6–11] или из ИК-области (ап-конверсионная люминесценция) [12–14] в ближний инфракрасный диапазон, где кремний поглощает излучение с наибольшей эффективностью [6].

Квантовый выход ап-конверсионной люминесценции в видимом диапазоне света или ближнем инфракрасном диапазоне света при возбуждении в диапазоне 1.5–2.0 мкм является очень низким [15–17], поскольку два низкоэнергетических ИК-фотона должны преобразовываться в один фотон в ближнем инфракрасном диапазоне света (БИК). Квантовая эффективность даун-конверсионной люминесценции выше, потому что один ультрафиолетовый или видимый фотон высокой энергии преобразуется в один или два БИК-фотона. Квантовая эффективность даун-конверсионной люминесценции во фторидных люминофорах неоднократно исследовалась для различных матриц [18, 19], но при этом не проводилась оценка квантового выхода, что важно для практических применений.

Целью данного исследования были синтез и исследование спектрально-кинетических характеристик твердых растворов $\text{Y}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Yb}_y\text{F}_3$, определение квантовой эффективности и квантового выхода даун-конверсионной люминесценции иттербия в ближнем инфракрасном диапазоне.

2. Методика эксперимента

Образцы твердых растворов на основе фторида иттрия, легированные иттербием и европием, были синтезированы методом высокотемпературного сплавления. Фторид иттрия, фторид европия, фторид иттербия были 99.99 % марки чистоты (ЛАНХИТ, Россия). Образцы твердых растворов $\text{Y}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Yb}_y\text{F}_3$ были синтезированы в вакуумной печи при температуре 1155 °С. Шихту помещали в вакуумную печь в графитовом тигле и постепенно нагревали до 940 °С, затем отключали вакуумную откачку, напускали смесь газов (CF_4 и Ar) и проводили плавный нагрев до температуры плавления. Полученный расплав фторировался и выдерживался при температуре процесса в течение 30 минут, затем проводилось охлаждение до комнатной температуры в течение 3 часов. Полученные образцы плавок были измельчены в агатовой ступке.

Все образцы были исследованы рентгенофазовым анализом на дифрактометре Bruker D8 Advanced (CuK α излучение), параметры решетки рассчитывали в программе Powder 2.0 ($\Delta Q < 10$). Химический состав был оценен на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 с энергодисперсионным спектрометром. Спектры диффузного отражения были зарегистрированы на спектрофотометре Lambda 950 Perkin Elmer. Спектры люминесценции были зарегистрированы на спектрометре Stellarnet EPP2000 со спектральным разрешением 0.5 нм. В качестве импульсного источника возбуждения использовалась лазерная система с перестройкой длины волны на основе лазера Al₂O₃:Ti с генераторами второй и третьей гармоник (LOTIS ТП, 10 Гц, 10 нс), а также преобразователь длины волны на основе вынужденного комбинационного рассеяния в газообразном Н₂. Кинетики люминесценции регистрировали с использованием монохроматоров МДР-23 и МДР-3, в качестве фотодетектора в видимой области спектра был использован ФЭУ-100, в ИК области спектра ФЭУ-62. Временная развертка сигналов кинетики люминесценции осуществлялась цифровым осциллографом BORDO с полосой пропускания 200 МГц и динамическим диапазоном 10 бит. Прямое измерение квантового выхода стоксовой люминесценции осуществлялось при помощи интегрирующей сферы Thorlabs IS200 и спектрометра SOLAR S100, откалиброванных с использованием лампы ТРШ-2850 и оптического фильтра ЖС-16. При измерении квантового выхода люминесценции была использована методика из работы [20], предполагающая исправление спектральной характеристики системы регистрации люминесценции и калибровку опти-

ческой системы с использованием источников света с заданной интенсивностью.

3. Результаты

Рентгенограмма однофазного образца твердого раствора Y_{0.949}Eu_{0.001}Yb_{0.05}F₃, которая является типичной для всей серии образцов, представлена на рис. 1, а результаты индиферирования в ромбической сингонии (структурный тип β -YF₃) сведены в табл. 1. Образование твердого раствора подтверждается отсутствием дополнительных пиков по сравнению с соответствующими данными JCPDS и изменением параметров решетки от нелегированного образца: YF₃ ($a = 6.353 \text{ \AA}$, $b = 6.850 \text{ \AA}$, $c = 4.393 \text{ \AA}$, JCPDS card # 74-0911).

Анализ химического состава был проведен на основании энергодисперсионного анализа (табл. 1), результаты которого показали соответствие реального состава номинальному в

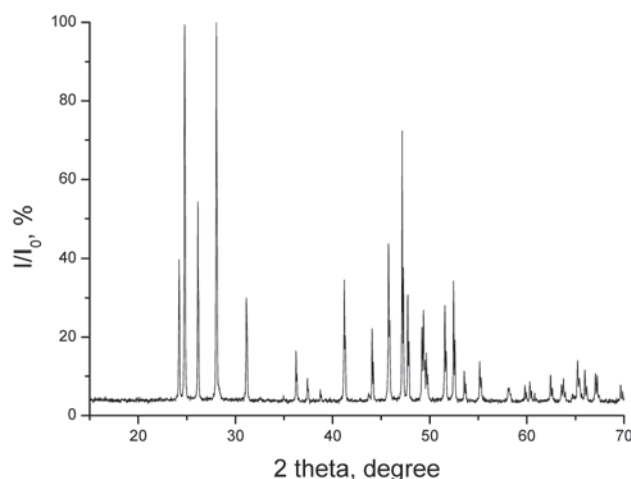


Рис. 1. Рентгенограмма образца твердого раствора Y_{0.949}Eu_{0.001}Yb_{0.05}F₃

Таблица 1. Параметры решетки и результаты энергодисперсионного анализа твердых растворов Y_{1-x-y}Eu_xYb_yF₃.

Номинальный состав	Y _{1-x-y} Eu _x Yb _y F ₃			Состав по EDX
	Параметры решетки, Е			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
YF ₃ :Eu(0.05 мол.%):Yb(1.0 мол.%)	6.365(1)	6.859(2)	4.3909(7)	YF ₃ :Eu(0.2 мол.%):Yb(2.1 мол.%)
YF ₃ :Eu(0.1 мол.%):Yb(5.0 мол.%)	6.345(2)	6.839(3)	4.384(1)	YF ₃ :Eu(0.4 мол.%):Yb(6.4 мол.%)
YF ₃ :Eu(0.1 мол.%):Yb(1.0 мол.%)	6.342(2)	6.838(2)	4.3862(9)	YF ₃ :Eu(0.2 мол.%):Yb(1.9 мол.%)
YF ₃ :Eu(0.05 мол.%):Yb(10.0 мол.%)	6.339(2)	6.834(2)	4.384(1)	YF ₃ :Eu(*) :Yb(12.9 мол.%)
YF ₃ :Eu(0.05 мол.%):Yb(5.0 мол.%)	6.348(1)	6.842(2)	4.3859(9)	YF ₃ :Eu(0.1 мол.%):Yb(7.1 мол.%)
YF ₃ :Eu(0.1 мол.%):Yb(10.0 мол.%)	6.3597(8)	6.851(1)	43891(6)	YF ₃ :Eu(0.1 мол.%):Yb(13.7 мол.%)

* – концентрация европия была не была определена, так как она ниже предела обнаружения методом энергодисперсионного анализа.

пределах ошибки определения, составляющей ± 0.5 мол. %.

Для образцов YF_3 , легированных ионами Eu и Yb , была зарегистрирована люминесценция ионов Eu^{3+} как при возбуждении в характерный для европия переход в области 399 нм, так и при возбуждении в УФ области спектра (296 и 266 нм). На представленных на рис. 2 соответствующих спектрах видны характерные для Eu^{3+} переходы ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_n$ (691, 650, 615, 590 нм), ${}^5\text{D}_1 - {}^7\text{F}_n$ (568, 556, 537, 526 нм), ${}^5\text{D}_2 - {}^7\text{F}_n$ (511, 489, 464 нм) [21]. Кроме того, при возбуждении на 266 нм наблюдается достаточно интенсивная и широкая полоса люминесценции с максимумом в области 430 нм, что мо-

жет соответствовать межконфигурационным переходам $5d-4f$ ионов Eu^{2+} [22]. Важным является, что люминесценция ионов Yb^{3+} наблюдалась лишь при возбуждении на 266 и 296 нм (рис. 2), причем в первом случае она оказалась интенсивнее.

Кинетики люминесценции ионов Eu^{3+} на длине волны 615 нм и Yb^{3+} на длине волны 1020 нм при возбуждении на длине волны 266 нм для матрицы YF_3 представлены на рис. 3. Затухание люминесценции носит неэкспоненциальный характер, в том числе для ионов Yb^{3+} при увеличении концентрации Eu^{3+} . При этом кинетику затухания люминесценции Eu^{3+} можно разделить на быструю компоненту, которая укорачивается

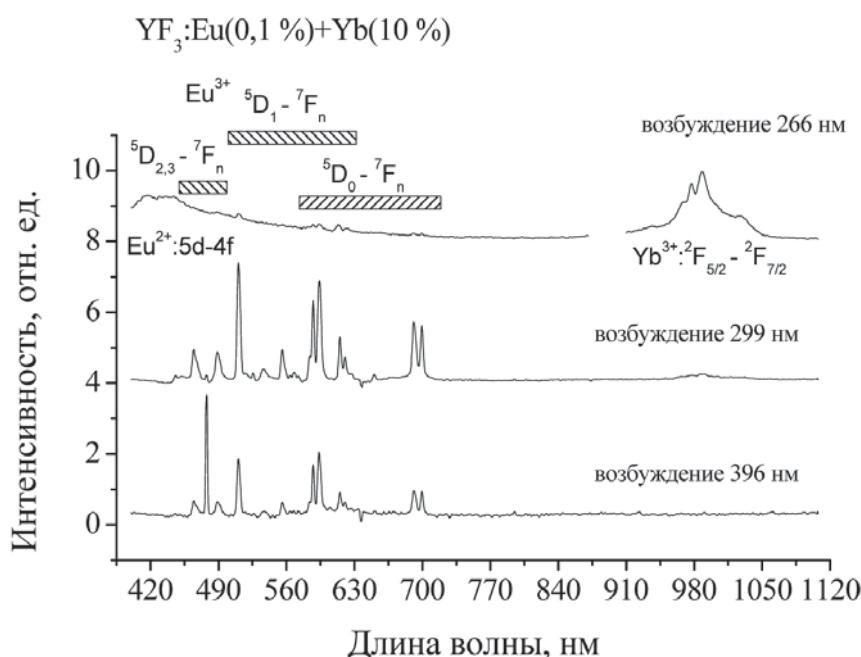


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов $\text{YF}_3:\text{Eu}:\text{Yb}$ при возбуждении на длинах волн 399, 296, 266 нм

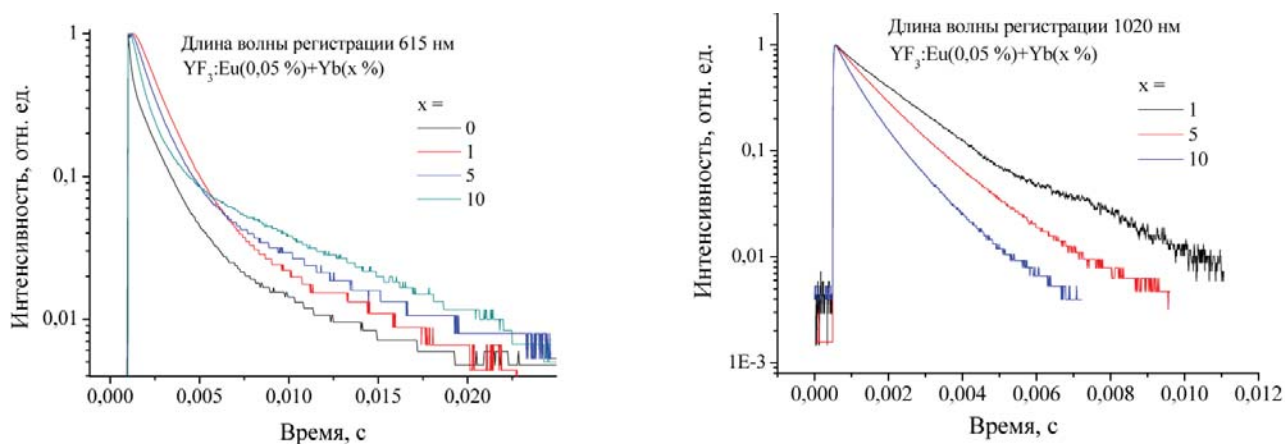


Рис. 3. Кинетики люминесценции ионов Eu^{3+} и Yb^{3+} в образцах YF_3 при возбуждении на длине волны 266 нм

при увеличении концентрации Yb^{3+} и медленную, которая становится дольше. По-видимому, быстрой компоненте соответствует излучательное время жизни люминесценции Eu^{3+} , которое испытывает тушение за счет передачи энергии ионам Yb^{3+} . В то время как медленная компонента обусловлена каким-либо каналом подпитки населенности состояния $^5\text{D}_0$ ионов Eu^{3+} . Для оценки времени жизни люминесценции было использовано среднее время жизни, вычисленное по формуле (1) [23]:

$$t_{\text{avg}} = \frac{\int t \cdot I(t) dt}{\int I(t) dt}, \quad (1)$$

где $I(t)$ – зависимость интенсивности люминесценции от времени, t – время.

Оцененные средние времена жизни люминесценции показывают, что концентрационное тушение в значительной степени проявляется для ионов Yb^{3+} (табл. 2). При этом уменьшение времени жизни люминесценции в ИК области при увеличении количества ионов Eu^{3+} незначительно, что свидетельствует о незначительном влиянии передачи энергии обратно на ионы Eu^{3+} для матрицы YF_3 , механизм которой описан в работе [24].

С помощью интегрирующей сферы были определены значения квантового выхода люминесценции ионов Yb^{3+} (QY) при возбуждении образцов в области 266 нм (табл. 3). Максимальные значения зарегистрированы для соотношений Eu и Yb 0.1:10.0 и 0.05:5.00 для YF_3 (QY = 2.2 %).

4. Заключение

Методом высокотемпературного сплавления были синтезированы однофазные образцы твер-

дых растворов $\text{Y}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Yb}_y\text{F}_3$ с различным количеством катионов Eu^{3+} и Yb^{3+} . Порошкообразные образцы этих кристаллов были охарактеризованы методами рентгеновской дифрактометрии, энергодисперсионного анализа и оптической люминесцентной спектроскопии. Для всех образцов подтверждено соответствие структурному типу $\beta\text{-YF}_3$. Монотонное изменение параметров решетки свидетельствует об образовании твердых растворов той же фазы, при этом отклонение реального состава от номинального не превышало ± 0.5 мол.%. Исследование люминесценции образцов, допированных одновременно ионами Eu^{3+} и Yb^{3+} , показало характерные для этих соединений спектры люминесценции ионов Eu^{3+} и Yb^{3+} , причем при возбуждении на длинах волн 266 и 296 нм регистрируется люминесценция обоих ионов. Также показано, что при возбуждении на длине волны 266 нм появляется широкая полоса люминесценции с центром около 430 нм, которая может быть обусловлена $5d-4f$ переходами ионов Eu^{2+} . Это приводит к тому, что кинетики затухания люминесценции ионов Eu^{3+} значительно отличаются от экспоненциальных. В кинетиках люминесценции можно выделить короткую компоненту, время жизни которой уменьшается при увеличении количества ионов Yb^{3+} , и длинную, время жизни которой увеличивается. Наиболее вероятно, что имеет место передача энергии от ионов Eu^{3+} к ионам Yb^{3+} . С использованием интегрирующей сферы был измерен квантовый выход люминесценции ионов Yb^{3+} при возбуждении на длине волны 266 нм. Максимальные квантовые выходы даун-конверсионной люминесценции были зарегистрированы для соотношений Eu и Yb 0.10:10.00 и 0.05:5.00 для YF_3 (QY = 2.2 %).

Таблица 2. Среднее время жизни люминесценции при регистрации на длине волны 615 нм и 1020 нм в образцах $\text{YF}_3:\text{Eu}:\text{Yb}$ при возбуждении 266 нм

YF_3							
Длина волны регистрации	615 нм	615 нм	1020 нм	615 нм	1020 нм	615 нм	1020 нм
Состав	Yb 1.0 мол.%		Yb 5.0 мол.%		Yb 10.0 мол.%		
Eu 0.05 мол.%	2.6±0,1 мс	2.3±0.1 мс	1.7±0.1 мс	3.0±0.1 мс	1.3±0.1 мс	3.7±0,1 мс	1.0±0.1 мс
Eu 0.1 мол.%	2.8±0.1 мс	2,1±0.1 мс	1.6±0.1 мс	2,7±0.1 мс	1.3±0.1 мс	3.5±0.1 мс	1.1±0.1 мс

Таблица 3. Квантовый выход люминесценции Yb^{3+} образцах $\text{YF}_3:\text{Eu}:\text{Yb}$ при возбуждении 266 нм

$\text{YF}_3:\text{Yb}:\text{Eu}$			
Состав	Yb 1.0 мол.%	Yb 5.0 мол.%	Yb 10.0 мол.%
Eu 0.05 мол.%	1.0 %	2.2 %	1.6 %
Eu 0.10 мол.%	1.0 %	1.1 %	2.2 %

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

- Weber E. R. Photovoltaics moving into the terawatt age. In: *Proc. SPIE 10368, Next Generation Technologies for Solar Energy Conversion VIII*. 2017;10368: 1036803. DOI: <https://doi.org/10.1117/12.2277978>
- Seibt M., Kveder V. Gettering Processes and the Role of Extended Defects. In: *Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications*. John Wiley & Sons, Ltd; 2012. pp. 127–188. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118312193.ch4>
- Turkevych I., et al. Strategic advantages of reactive polyiodide melts for scalable perovskite photovoltaics. *Nature Nanotechnology*. 2019;14(1): 57–63. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0304-y>
- Abdollahi Nejand B., et al. Vacuum-assisted growth of low-bandgap thin films (FA 0.8 MA 0.2 Sn 0.5 Pb 0.5 I 3) for all-perovskite tandem solar cells. *Advanced Energy Materials*. 2020;10(5): 1902583. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201902583>
- Im J. H., et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*. 2011;3(10): 4088–4093. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1NR10867K>
- Huang X., Sanyang H., Wei H., Xiaogang L. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chemical Society Reviews*. 2013;42(1): 173–201. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CS35288E>
- Trupke T., Green M. A., Würfel P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *Journal of Applied Physics*. 2002;92(3): 1668–1674. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1492021>
- Yao H., Shen H., Tang Q. Highly luminescent up/down conversion thin films prepared by a room temperature process. *Thin Solid Films*. 2019;683: 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.05.010>
- Loiko P. A., Khaidukov N. M., Mendez-Ramos J., Vilejshikova E. V., Skoptsov N. A., Yumashev K. V. Up- and down-conversion emissions from Er³⁺ doped K₂YF₅ and K₂YbF₅ crystals. *Journal of Luminescence*. 2016;170: 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.10.016>
- Li L., Lou C., Cao H., Diao H., Karunakaran S. K. Enhancing concentrator monocrystalline Si solar cells by down conversion Ce³⁺-Yb³⁺ co-doped YAG phosphors. *Applied Physics Letters*. 2018;113(10): 101905. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5043221>
- Serrano D., Braud A., Doualan J.-L., Camy P., Benayad A., Menard V., Moncorge R. Ytterbium sensitization in KY₃F₁₀: Pr³⁺, Yb³⁺ for silicon solar cells efficiency enhancement. *Optical Materials*. 2011;33(7): 1028–1031. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.07.023>
- Fischer S., Ivaturi A., Jakob P., Krämer K. W., Martin-Rodriguez R., Meijerink A., Goldschmidt J. C. Upconversion solar cell measurements under real sunlight. *Optical Materials*. 2018;84: 389–395. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.072>
- Kuznetsov S., Ermakova Y., Voronov V., Fedorov P., Busko D., Howard I. A., Turshatov A. Up-conversion quantum yields of SrF₂:Yb³⁺, Er³⁺ sub-micron particles prepared by precipitation from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018;6(3): 598–604. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TC04913G>
- Fischer S., Ivaturi A., Jakob P., Krdmer K. W., Martin-Rodriguez R., Meijerink A., Richards B., Goldschmidt J. C. Upconversion solar cell measurements under real sunlight. *Optical Materials*. 2018;84: 389–395. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.072>
- Lyapin A. A., Gushchin S. V., Kuznetsov S. V., Ryabochkina P. A., Ermakov A. S., V Proydakova. Yu., Voronov V. V., Fedorov P. P., Artemov S. A., Yaprntsev A. D., Ivanov V. K. Infrared-to-visible up-conversion luminescence in SrF₂:Er powders upon excitation of the ⁴I_{13/2} level. *Optical Materials Express*. 2018;8(7): 1863–1869. DOI: <https://doi.org/10.1364/OME.8.001863>
- Рожнова Ю. А., Кузнецов С. В., Воронов В. В., Федоров П. П. Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида стронция, легированного Ho³⁺ и Er³⁺, для визуализаторов двухмикронного излучения. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016;18(3): 408–413. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/150/107>
- Александров А. А., Маякова М. Н., Воронов В. В., Поминова Д. В., Кузнецов С. В., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Лысакова Е. И., Фёдоров П. П. Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида кальция. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 3–10. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>
- Van Der Ende B. M., Aarts L., Meijerink A. Near-infrared quantum cutting for photovoltaics. *Advanced Materials*. 2009;21(30): 3073–3077. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200802220>
- Piper W. W., DeLuca J. A., Ham F. S. Cascade fluorescent decay in Pr³⁺-doped fluorides: Achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light. *Journal of Luminescence*. 1974;8(4): 344–348. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(74\)90007-6](https://doi.org/10.1016/0022-2313(74)90007-6)
- Yasyrkina D. S., Kuznetsov S. V., Ryabova A. V., Pominova D. V., Voronov V. V., Ermakov R. P., Fedorov P. P. Dependence of quatum yield of up-conversion luminescence on the composition of fluorite-type

solid solution $\text{NaY}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_4$. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2013;4(5): 648–656. Available at: <http://nanojournal.ifmo.ru/en/articles-2/volume4/4-5/physics/paper07/>

21. Ding M., Lu C., Cao L., Song J., Ni Y., Xu Z. Facile synthesis of $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Ln}^{3+}$ (Ln = Eu, Tb, Yb/Er, Yb/Tm) microcrystals with down- and up-conversion luminescence. *Journal of Materials Science*. 2013;48(14): 4989–4998. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7285-x>

22. Tao F., Wang Z., Yao L., Weili C., Li X. Synthesis and photoluminescence properties of truncated octahedral Eu-Doped YF_3 submicrocrystals or nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(8): 3241–3245. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp065905z>

23. Свешников Б. Я., Широков В. В. О зависимости измерений средней длительности и выхода люминесценции в процессе тушения от закона взаимодействия молекул. *Оптика и спектроскопия*. 1962;12(5): 576–581.

24. Кузнецов С. В., Низамутдинов А. С., Пройдакова В. Ю., Мадиров Э. И., Воронов В. В., Япрынецев А. Д., Иванов В. К., Гориева В. Г., Марисов М. А., Семашко В. В., Федоров П. П. Синтез и исследование люминесценции твердых растворов $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{F}_{2+x+y}$ для фотоники. *Неорганические материалы*. 2019;55(10): 1092–1100. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0002337X19100087>

Информация об авторах

Кузнецов Сергей Викторович, к. х. н., в. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: kouznetzovsv@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>.

Низамутдинов Алексей Сергеевич, к. ф.-м. н., доцент, Казанский федеральный университет; Казань, Российская Федерация; e-mail: anizamut-

dinov@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1559-6671>.

Мадиров Эдуард Ильдарович, аспирант, Казанский федеральный университет, Казань, Российская Федерация; e-mail: ed.madirov@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7092-8523>.

Конюшкин Василий Андреевич, к. т. н., заведующий лабораторией, Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Российская Федерация; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6028-8937>.

Накладов Андрей Николаевич, м. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4060-8091>.

Воронов Валерий Вениаминович, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: voronov@lst.gpi.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>.

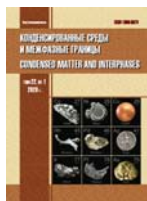
Япрынецев Алексей Дмитриевич, аспирант, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8166-2476>.

Иванов Владимир Константинович, д. х. н., чл.-корр. РАН, директор Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: van@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2343-2140>.

Семашко Вадим Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, Казанский федеральный университет, Казань, Российская Федерация; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4967-1991>.

Фёдоров Павел Павлович, д. х. н., зав. отдела, Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: ppfedorov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2835>

Поступила в редакцию 28.01.2020

Принята к публикации 15.05.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 546.72.68:546.57.22

Исследование квазитройной системы $\text{FeS-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ по разрезу $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-AgGaS}_2$

© 2020 Ш. Г. Мамедов

Институт катализа и неорганической химии им. М. Ф. Нагиева НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан

Аннотация

Интерес к изучению систем, содержащих сульфиды формулой $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}C^{\text{VI}}_2$, обусловлен, прежде всего, открывающимися возможностями их практического использования в изготовлении нелинейных оптических приборов, детекторов, солнечных батарей, фотодиодов, люминофоров и др. Поэтому в связи с поиском новых перспективных материалов на основе тиогаллата серебра и железа целью этой работы является исследование квазибинарного разреза $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-AgGaS}_2$ четырехкомпонентной системы Fe-Ag-Ga-S .

Синтез сплавов системы $\text{AgGaS}_2\text{-FeGa}_2\text{S}_4$ проводили из лигатур с использованием высокой чистоты: железа – 99.995 %, галлия – 99.999 %, серебра – 99.99 % и серы – 99.99 %. Исследование сплавов проводили методами дифференциально-термического, рентгенофазового, микроструктурного анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности.

Методами физико-химического анализа впервые изучена и построена T - x фазовая диаграмма разреза $\text{AgGaS}_2\text{-FeGa}_2\text{S}_4$, который является внутренним сечением квазитройной системы $\text{FeS-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$. Установлено, что система относится к простому эвтектическому типу. Состав эвтектической точки: 56 мол. % FeGa_2S_4 и $T = 1100$ К. На основе исходных компонентов были определены области твердых растворов. Растворимость на основе FeGa_2S_4 и AgGaS_2 при эвтектической температуре достигает до 10 и 16 мол. % соответственно. С уменьшением температуры твердые растворы сужаются и при комнатной температуре составляют на основе тиогаллата железа (FeGa_2S_4) 4 мол. % AgGaS_2 , а на основе тиогаллата серебра (AgGaS_2) 11 мол. % FeGa_2S_4 .

Ключевые слова: фазовая диаграмма, твердый раствор, FeGa_2S_4 , AgGaS_2 , квазитройная система, эвтектика, рентгенографический анализ, $\text{FeS-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$.

Для цитирования: Мамедов Ш. Г. Исследование квазитройной системы $\text{FeS-Ga}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ по разрезу $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-AgGaS}_2$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(2): 232–237. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2835>.

1. Введение

Интерес к изучению систем, содержащих сульфиды формулой $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}C^{\text{VI}}_2$, обусловлен, прежде всего, открывающимися возможностями их практического использования в изготовлении нелинейных оптических приборов, детекторов, солнечных батарей, фотодиодов, люминофоров и др. [1–17].

Из литературных данных известно, что многокомпонентные сульфидные соединения, особенно содержащие магнитные (FeGa_2S_4 , $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, FeIn_2S_4 и

др.) ионы, являются функциональными материалами и используются в изготовлении магнито-оптических приборов, фотодетекторов, лазеров, модуляторов света и др. [18–25].

Исходные компоненты, составляющие четверную систему Ag-Fe-Ga-S , подробно изучены в [26–42]. Соединения AgGaS_2 , Ag_9GaS_6 и $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ установлены при исследовании двойной системы $\text{Ag}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ [26, 30, 31]. Из них $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ образуется по перитектической реакции при 1268 К, а AgGaS_2 и Ag_9GaS_6 плавятся конгруэнтно при 1270 и 1063 К соответственно. AgGaS_2 кристаллизуется в структурном типе халькопирита

✉ Мамедов Шарафат Гаджиага, e-mail: azxim@mail.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

($a = 5.7544, c = 10.299 \text{ \AA}$ пр.гр. I42d) [27] и является полупроводником p -типа проводимости с шириной запрещенной зоны $\Delta E = 2.75 \text{ эВ}$ [32].

Фазовая диаграмма разреза $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-FeS}$ изучена в [33–42]. Авторы установили, что в системе $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-FeS}$ образуются тройные соединения FeGa_2S_4 и $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ [38, 42].

Микротвердость соединений FeGa_2S_4 и $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ составляет 4000 ± 5 и 3500 ± 5 МПа соответственно [42].

Соединение FeGa_2S_4 плавится конгруэнтно при 1418 К [38], однако согласно [39], FeGa_2S_4 образован по перитектической реакции при 1343 К и претерпевает полиморфное превращение при 1283 К. FeGa_2S_4 кристаллизуется в ромбической сингонии типа ZnAl_2S_4 с параметрами: $a = 1.289 \text{ нм}$, $b = 0.751$, $c = 0.609 \text{ нм}$ [40]. Согласно [41] это соединение имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную тригональную $R\bar{3}m$: $a = 0.3654 \text{ нм}$, $c = 1.2056 \text{ нм}$; и высокотемпературную ромбическую: $a = 1.289$, $b = 0.751$, $c = 0.609 \text{ нм}$.

Целью этой работы является исследование квазибинарного разреза $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-AgGaS}_2$ четырехкомпонентной системы Fe-Ag-Ga-S .

2. Экспериментальная часть

Синтез сплавов системы $\text{AgGaS}_2\text{-FeGa}_2\text{S}_4$ проводили из лигатур. Лигатуры (AgGaS_2 и FeGa_2S_4) были синтезированы с использованием высокой чистоты: железа – 99.995 %, галлия – 99.999 %, серебра – 99.99 % и серы – 99.99 %. Стехиометрические смеси элементов были помещены в вакуумированные кварцевые ампулы (17 см в длину и 1.5 см в диаметре) с остаточным давлением $\sim 0.133 \text{ Па}$ [43]. Затем ампула помещалась в двухзонную печь. Печь медленно нагревали от комнатной температуры до температуры плавления соединения FeGa_2S_4 . В холодной зоне сера конденсируется и возвращается в зону взаимодействия. В жидком состоянии сплавы периодически перемешивали. Внешнюю часть ампулы охлаждали водой. После 1.5–2 часов в холодной зоне масса серы уменьшается. После этого ампулу полностью помещали в печь и выдерживали при температуре 1450 К 2.5 часа. Процесс синтеза продолжался не менее 4 часов. Затем полученные образцы гомогенизировали при температуре 800 К в течение 150 ч. Исследование сплавов проводили методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности. РФА проводили на рентгеновском приборе мо-

дели Д 2 PHASER с использованием CuK_α - излучения Ni-фильтр.

ДТА сплавов системы проводили на приборе НТР-73 со скоростью нагревания 10 град/мин. Использовали калибровочные хромель-алюмелевые термопары, эталоном служил Al_2O_3 . При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава NH_4NO_3 (3–8 вес. %) + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.02–0.5 вес. %) + конц. H_2SO_4 , время травления – 20 с. Микротвердость сплавов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках 0.01 и 0.02 Н. МСА сплавов системы исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-8 на предварительно протравленных шлифах полированных пастой.

3. Результаты и обсуждение

На основании результатов физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА и определение плотности) построена фазовая диаграмма системы $\text{AgGaS}_2\text{-FeGa}_2\text{S}_4$. Результаты ДТА показали, что на всех термограммах сплавов системы (90–10 мол. % AgGaS_2) имеется по три эндоэффекта, кроме сплава содержащего 56 мол. % FeGa_2S_4 , а в сплавах, содержащих 90 и 10 мол. % AgGaS_2 , наблюдается по два и четыре эндоэффекта соответственно (табл. 1). Эффекты при 905 К соответствуют фазовому переходу $\alpha\text{-FeGa}_2\text{S}_4 \leftrightarrow \beta\text{-FeGa}_2\text{S}_4$.

Как видно из рис. 1, диаграмма состояния системы $\text{AgGaS}_2\text{-FeGa}_2\text{S}_4$ относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Растворимость при 300 К на основе AgGaS_2 составляет 11 мол. % FeGa_2S_4 , на основе FeGa_2S_4 4 мол. % AgGaS_2 , при

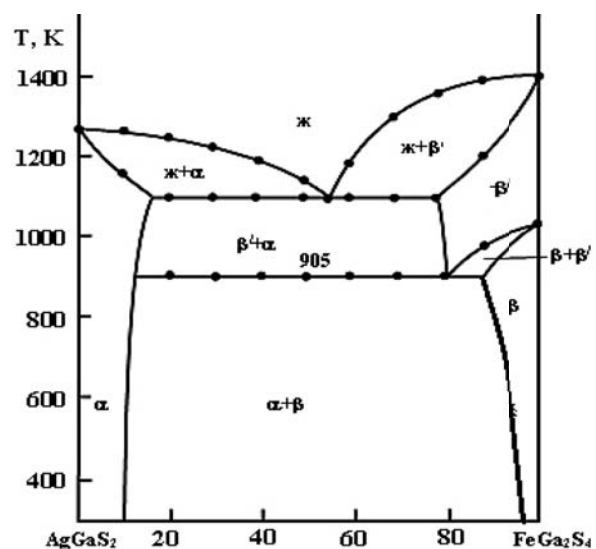


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{AgGaS}_2\text{-FeGa}_2\text{S}_4$

Таблица 1. Состав, результаты ДТА сплавов системы AgGaS₂–FeGa₂S₄

Состав мол. % FeGa ₂ S ₄	Термические эффекты, К
100	1420
90	905, 980, 1235, 1405
80	905, 1100, 1375
70	905, 1100, 1310
60	905, 1100, 1175
56	1100 (эвтектика)
50	905, 1100, 1145
40	905, 1100, 1195
30	905, 1100, 1230
20	905, 1100, 1250
10	1175, 1260
0.0	1270

эвтектической температуре растворимость достигает 16 и 10 мол. % соответственно. Эвтектика имеет состав 56 мол. % FeGa₂S₄ и кристаллизуется при 1100 К.

Ликвидус системы AgGaS₂–FeGa₂S₄ состоит из ветвей первичных кристаллизаций α- и β-твердых растворов, пересекающихся при 56 мол. % FeGa₂S₄ и T = 1100 К. Под влиянием второго компонента температура фазового перехода β(FeGa₂S₄)↔β'(FeGa₂S₄) уменьшается до 905 К. МСА отожженных сплавов показал, что сплавы системы AgGaS₂–FeGa₂S₄ однофазны за исключением сплавов, содержащих 11–96 мол. % FeGa₂S₄.

Ниже солидуса совместно кристаллизуются α и β-твердые растворы. Область растворимости на основе исходных компонентов узкие: на основе AgGaS₂ 11 мол. % FeGa₂S₄, а на основе второго компонента – 4 мол. % AgGaS₂. Границы растворимости установлены методами РФА и МСА сплавов, отожженных и закаленных при температуре 700 К.

Для определения границ областей твердых растворов исходных компонентов (AgGaS₂ и FeGa₂S₄) дополнительно синтезировали 98, 96, 95, 93, 91, 90, 89, 88 мол. % с обеих сторон. Эти сплавы отжигали при 650 и 800 К, длительность отжига 1 месяц (табл. 2).

После отжига проведен микроструктурный анализ сплавов, который показал, что вблизи AgGaS₂ и FeGa₂S₄ имеются ограниченные области растворимости. Твердые растворы на основе AgGaS₂ относятся к структурному типу Ag₂GeS₃ и кристаллизуются в моноклинной сингонии. В пределах растворимости параметры кристаллической решетки увеличиваются: a = 0.627÷0.748, b = 0.580÷0.664,

Таблица 2. Отжиг сплавов системы AgGaS₂–FeGa₂S₄ при температурах 650 К и 800 К

Состав мол. %		650 К, количество фаз	800 К, количество фаз
AgGaS ₂	FeGa ₂ S ₄		
0.0	100	α	α
2.0	98	α	α
4.0	96	α+β	α
5.0	95	α+β	α+β
7.0	93	α+β	α+β
9.0	91	α+β	α+β
10	90	α+β	α+β
11	89	α+β	α+β
12	88	α+β	α+β
100	0,0	β	β
98	2,0	β	β
96	4,0	β	β
95	5,0	β	β
93	7,0	β	β
91	9,0	β	β
90	10	α+β	β
89	11	α+β	β
88	12	α+β	α+β

c = 1.318÷1.386 нм, β = 93.27÷93°61.

Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными микроструктурного анализа и подтверждают образование в системе AgGaS₂–FeGa₂S₄ твердых растворов на основе исходных компонентов

Данные порошковых рентгенограмм сплавов системы AgGaS₂–FeGa₂S₄ показали что, образцы составов 0–11 и 95–100 мол. % FeGa₂S₄ однофазны. Их дифракционные линии идентичны с дифрактограммами исходных компонентов (тиогаллата серебра и тиогаллата железа). Дифракционная картина сплавов, содержащих 11–96 мол. % FeGa₂S₄, двухфазна (рис. 2).

4. Выводы

1. Методами физико-химического анализа (РФА, ДТА, МСА) впервые изучена и построена фазовая диаграмма системы AgGaS₂–FeGa₂S₄. Установлено, что система является квазибинарным сечением квазитройной системы FeS–Ga₂S₃–Ag₂S и относится к эвтектическому типу.

2. В системе AgGaS₂–FeGa₂S₄ обнаружили образование твердых растворов на основе исходных компонентов. Растворимость на основе тиогаллата железа при комнатной температуре 4 мол. % AgGaS₂, а на основе тиогаллата серебра 11 мол. % FeGa₂S₄.

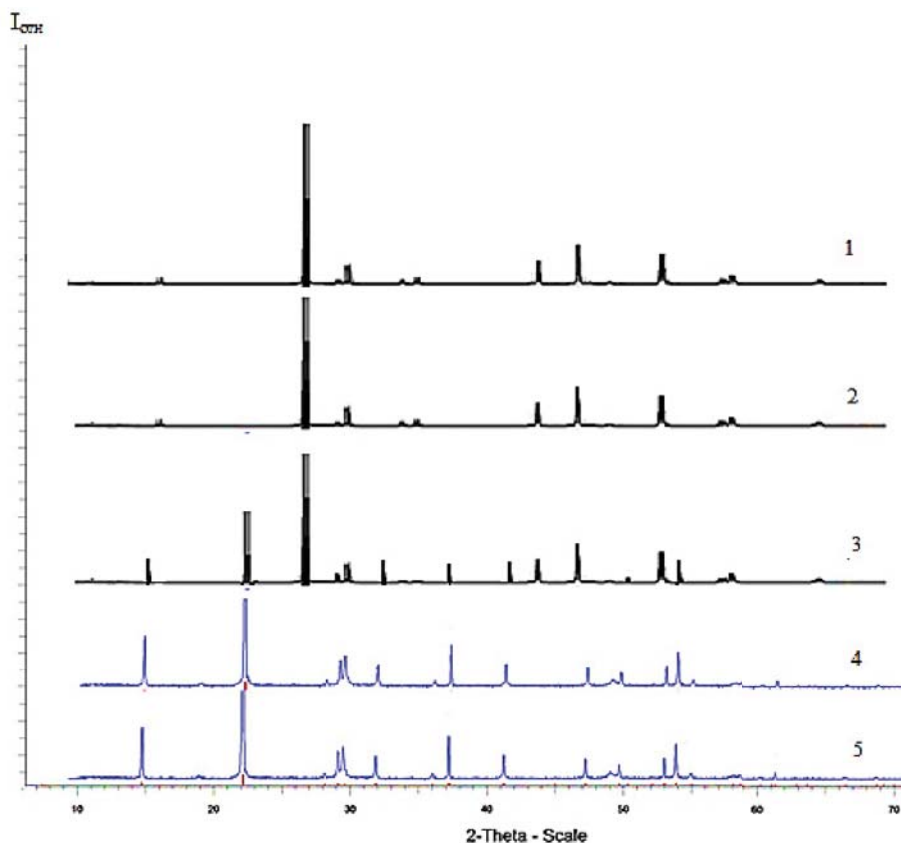


Рис. 2. Дифрактограмма сплавов системы $\text{AgGaS}_2\text{-FeGa}_2\text{S}_4$: 1 – AgGaS_2 ; 2 – 11 мол.% FeGa_2S_4 ; 3 – 40 мол.% FeGa_2S_4 ; 4 – 96 мол.% FeGa_2S_4 ; 5 – FeGa_2S_4

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. Zhao B., Zhu S., Li Z., Yu F., Zhu X., Gao D. Growth of AgGaS_2 single crystal by descending crucible with rotation method and observation of properties. *Chinese Sci. Bull.* 2001; 46(23): 2009–2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02901918>
2. Горюнова Н. А. *Сложные алмазоподобные полупроводники*. М.: Сов. радио; 1968. 215 с.
3. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . М.: Наука; 1975. 195 с.
4. Kushwaha A. K., Khenata R., Bouhemadou A., Bin-Omran S., Haddadi K. Lattice dynamical properties and elastic constants of the ternary chalcopyrite compounds CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , and AgGaS_2 . *Journal of Electronic Materials.* 2017;46(7): 4109–4118. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5290-6>
5. Uematsu T., Doi T., Torimoto T., Kuwabata S. Preparation of luminescent $\text{AgInS}_2\text{-AgGaS}_2$ solid solu-

tion nanoparticles and their optical properties. *The Journal of Physical Chemistry Letters.* 2010;1(22): 3283–3287. DOI: <https://doi.org/10.1021/jz101295w>

6. Karaagac H., Parlak M. The investigation of structural, electrical, and optical properties of thermal evaporated AgGaS_2 thin films. *J. Thin Solid Films.* 2011;519(7): 2055–2061. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.10.027>

7. Karunakaran N., Ramasamy P. Synthesis, growth and physical properties of silver gallium sulfide single crystals. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 2016;41: 54–58. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.012>

8. Zhou H., Xiong L., Chen L., Wu L. Dislocations that decrease size mismatch within the lattice leading to ultrawide band gap, large second-order susceptibility, and high nonlinear optical performance of AgGaS_2 . *Angewandte Chemie International Edition.* 2019;58(29): 9979–9983. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201903976>

9. Li G., Chu Y., Zhou Z. From AgGaS_2 to $\text{Li}_2\text{ZnSiS}_4$: Realizing impressive high laser damage threshold together with large second-harmonic generation response. *Journal Chemistry of Materials.* 2018;30(3): 602–606. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05350>

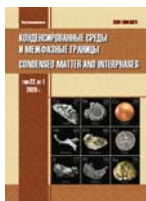
10. Yang J., Fan Q., Yu Y., Zhang W. Pressure effect of the vibrational and thermodynamic properties of chalcopyrite-type compound AgGaS₂: A first-principles investigation. *Journal Materials*. 2018;11(12): 2370. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma11122370>
11. Paderick S., Kessler M., Hurlburt T. J., Hughes S. M. Synthesis and characterization of AgGaS₂ nanoparticles: a study of growth and fluorescence. *Journal Chemical Communications*. 2018;54(1): 62–65. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CC08070K>
12. Kato K., Okamoto T., Grechin S., Umemura N. New Sellmeier and thermo-optic dispersion formulas for AgGaS₂. *Journal Crystals*. 2019;9(3): 129–135. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst9030129>
13. Li W., Li Y., Xu Y., Lu J., Wang P., Du J., Leng Y. Measurements of nonlinear refraction in the mid-infrared materials ZnGeP₂ and AgGaS₂. *Journal Applied Physics B*. 2017;123(3). DOI: 10.1007/s00340-017-6643-9
14. Jahangirova S. K., Mammadov Sh. H., Ajdarova D. S., Aliyev O. M., Gurbanov G. R. Investigation of the AgGaS₂–PbS and some properties of phases of variable composition. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64(9): 1169–1171. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023619090092>
15. Asadov S. M., Mustafaeva S. N., Guseinov D. T. X-ray dosimetric characteristics of AgGaS₂ single crystals grown by chemical vapor transport. *Inorganic Materials*. 2017;53(5): 457–461. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168517050028>
16. Mys O., Adamenko D., Skab I., Vlokh R. Anisotropy of acousto-optic figure of merit for the collinear diffraction of circularly polarized optical waves at the wavelength of isotropic point in AgGaS₂ crystals. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2019;20(2): 73–80. DOI: <https://doi.org/10.3116/16091833/20/2/73/201>
17. Karunagaran N., Ramasamy P. Investigation on synthesis, growth, structure and physical properties of AgGa_{0.5}In_{0.5}S₂ single crystals for Mid-IR application. *Journal of Crystal Growth*. 2018;483: 169–174. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.11.030>
18. Ranmohotti K. G. S., Djieutedjeu H., Lopez J., Page A., Haldolaarachchige N., Chi H., Sahoo P., Uher C., Young D., Poudeu P. F. P. Coexistence of high-Tc ferromagnetism and n-type electrical conductivity in FeBi₂Se₄. *J. of the American Chemical Society*. 2015;137(2): 691–698. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja5084255>
19. Karthikeyan N., Aravindsamy G., Balamurugan P., Sivakumar K. Thermoelectric properties of layered type FeIn₂Se₄ chalcogenide compound. *Materials Research Innovations*. 2018;22(5): 278–281. DOI: <https://doi.org/10.1080/14328917.2017.1314882>
20. Nakafsuji S., Tonomura H., Onuma K., Nambu Y., Sakai O., Maeno Y., Macaluso R. T., Chan J. Y. Spin disorder and order in quasi-2D triangular Heisenberg antiferromagnets: comparative study of FeGa₂S₄, Fe₂Ga₂S₅ and NiGa₂S₄. *Phys. Rev. Letters*. 2007;99(1–4): 157–203. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.157203>
21. Rushchanskii K. Z., Haeuseler H., Bercha D. M. Band structure calculations on the layered compounds FeGa₂S₄ and NiGa₂S₄. *J. Phys. Chem. Solids*. 2002;63(11): 2019–2028. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00188-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00188-9)
22. Dalmas de Reotier P., Yaouanc A., MacLaughlin D. E., Songrui Zhao. Evidence for an exotic magnetic transition in the triangular spin system FeGa₂S₄. *J. Phys. Rev. B*. 2012;85(14): 140407.1–140407.5. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.85.140407>
23. Myoung B. R., Lim J. T., Kim C. S. Investigation of magnetic properties on spin-ordering effects of FeGa₂S₄ and FeIn₂S₄. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;438: 121–125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.04.056>
24. Asadov M. M., Mustafaeva S. N., Hasanova U. A., Mamedov F. M., Aliev O. M., Yanushkevich K. I., Nikitov S. A., Kuli-Zade E. S. Thermodynamics of FeS–PbS–In₂S₃ and properties of intermediate phases. *Journal Defect and Diffusion Forum*. 2018;385: 175–181. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.385.175>
25. Li K., Yuan D., Shen S., Guo J. Crystal structures and property characterization of two magnetic frustration compounds. *Journal Powder Diffraction*. 2018;33(3): 190–194. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0885715618000507>
26. Chen B., Zhu S., Zhao B., Lei Y., Wu X., Yuan Z., He Z. Differential thermal analysis and crystal growth of AgGaS₂. *Journal of Crystal Growth*. 2008;310(3): 635–638. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.10.067>
27. Sinyakova E. F., Kosyakov V. I., Kokh K. A. Oriented crystallization of AgGaS₂ from the melt system Ag–Ga–S. *J. Inorganic Materials*. 2009;45(11): 1217–1221. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168509110041>
28. Chykhrij S. I., Parasyuk O. V., Halka V. O. Crystal structure of the new quaternary phase AgCd₂Ga₄ and phase diagram of the quasibinary system AgGaS₂–CdS. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000;312(1–2): 189–195. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01145-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01145-2)
29. Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V., Halka V. O., Piskach L. V. F., Pankevych V. Z., Romanyuk Ya. E. Phase equilibria in the quasi-ternary system Ag₂S–CdS–Ga₂S₃. *J. Alloys and compounds*. 2001;325(10): 167–179. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01361-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01361-5)
30. Brand G., Kramer V. Phase equilibrium in the quasi-binary system Ag₂S–Ga₂S₃. *Mater. Res. Bull.* 1976;11(11): 1381–1388. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90049-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90049-0)
31. Лазарев В. Б., Киш З. З., Переш Е. Ю., Семрад Е. Е. *Сложные халькогениды в системе A³⁺–B³⁺⁺–C^{VI}*. М.: Металлургия; 1993. 229 с.

32. Угай Я. А. *Введение в химию полупроводников*. М.: Высшая школа; 1975. 302 с.
33. Pardo M. E, Dogguy-Smiri L., Flahaut J., Nguyen H. D. System Ga_2S_3 -FeS Diagramme de phase – etude cristallographique. *Mater. Res. Bull.* 1981;16(11): 1375–1384. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(81\)90056-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(81)90056-8)
34. Wintenberger M. About the unit cells and crystal structures of $\sim\text{MGa}_2\text{X}_4$ (M = Mn, Fe, Co; X = S, Se) and ZnAl_2S_4 Type. In: *Proc. VII Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, CNRS. Grenoble, France: IA 14/1-3, 1983.*
35. Rustamov P. G., Babaeva P. K., Azhdarova D. S., Askerova N. A., Ailazov M. R. Nature of interaction in Mn(Fe,Co,Ni)-Ga(In)-S(Se) ternary systems. *Azerb. Khim. Zh.* 1984;15: 101–103.
36. Raghavan V. Fe-Ga-S (Iron-Gallium-Sulfur). *J. Phase Equil.* 1998;19: 267–268. DOI: <https://doi.org/10.1361/105497198770342319>
37. Ueno T., Scott S. D. Phase relations in the Ga-Fe-S system at 900 and 800 C. *The Canadian Mineralogist.* 2002;40(2): 568–570. DOI: <https://doi.org/10.2113/gscanmin.40.2.563>
38. Allazov M. R. The system of FeS-GaS-S. *Bulletin of Baku State University.* 2009;(2): 42–47. Режим доступа: <http://static.bsu.az/w8/Xeberler%20Jurnali/Tebiet%202009%203/42-47.pdf>
39. Dogguy-Smiri L., Dung Nguyen Huy, Pardo M. P. Structure crystalline du polytype $\text{FeGa}_2\text{S}_4 \alpha$ 1T. *Mater. Res. Bull.* 1980;15(7): 861–866. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90208-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90208-1)
40. Hahn H., Klingler W. Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. I. Über die Kristallstruktur einiger ternärer Sulfide, die sich vom In_2S_3 ableiten. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* 1950; 263(4): 177–190. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.19502630406>
41. Dogguy-Smiri L., Pardo M. P. Etude cristallographique du système FeS-Ga₂S₃. *Compt. Rend. Acad. Sci.* 1978;287: 415–418.
42. Аллазов М. Р., Мусаева С. С., Аббасова Р. Ф., Гусейнова А. Г. Области кристаллизации фаз по изотермическим сечениям систем Fe-Ga-S. *Известия Бакинского государственного университета.* 2013;(3): 11–14. Режим доступа: <http://static.bsu.az/w8/Xeberler%20Jurnali/Tebiet%202013%20203/11-15.pdf>
43. Рзагулуев В. А., Керимли О. Ш., Аждарова Д. С., Мамедов Ш. Г., Алиев О. М. Фазовые равновесия в системах Ag_8SnS_6 - Cu_2SnS_3 и Ag_2SnS_3 - $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2019;21(4): 544–551. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2365>

Информация об авторе

Мамедов Шарафат Гаджиага оглы, доктор PhD по химии, доцент, с. н. с., институт катализа и неорганической химии им. академика М. Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1624-7345>.

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальная статья

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2837>

Поступила в редакцию 27.01.2020

Принята к публикации 15.04.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 538.975

Спектральный анализ тепловых флуктуаций в переходных областях предплавления KI

© 2020 Е. С. Машкина

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

Аннотация

В различных системах вблизи точек фазовых переходов наблюдаются неравновесные флуктуации по типу нелинейного броуновского шума. Такие неравновесные процессы, как правило, являются предвестниками разрушения и деградации материалов. Наблюдение вблизи точки плавления T_m переходных явлений предплавления, аномальное поведение с температурой некоторых физических параметров, указывают на то, что по мере приближения к точке плавления структура и свойства твердого тела претерпевают изменения, как правило, нелинейно зависящие от скорости нагревания. Для характеристики состояния сложных динамических систем необходимо рассчитать показатель формы флуктуационного спектра, который несет информацию о происходящих в системе процессах и взаимосвязях различных подсистем. По изменению спектральных характеристик флуктуационных процессов можно судить не только о состоянии системы, но и разрабатывать методики прогноза ее эволюции. Цель настоящей работы – параметризация тепловых флуктуаций в области предплавления ионных кристаллов KI и изучение зависимости спектральных параметров от кинетических режимов нагревания.

Для определения спектральных характеристик тепловых флуктуаций в области предплавления KI в различных кинетических режимах использовался вейвлет-анализ. Вейвлетный анализ соединяет возможности, присущие классическому спектральному Фурье-анализу, с возможностями локального исследования различных флуктуационных и колебательных процессов в частотном и временном пространстве. Это позволяет выявлять особенности процессов на различных временах и масштабах эволюции системы.

Вейвлет-преобразование колебательных процессов позволило получить информацию о динамике развития сложных систем в различных неравновесных условиях. Показано, что тепловые флуктуации в области предплавления KI представляют собой нелинейный броуновский шум с показателем самоподобия $\beta \sim 2$. С помощью показателя Херста определен тип флуктуационного процесса. Показано, что в динамических режимах нагревания ($\nu = 5, 10$ К/мин) флуктуационный процесс характеризуется колебательным характером эволюции по типу «устойчивое-неустойчивое» (свойство антиперсистентности), а квазистатических режимах ($\nu = 1$ К/мин) – поддерживается первоначальная тенденция эволюции системы (свойство персистентности).

Ключевые слова: йодид калия, предплавление, точка плавления, флуктуации, вейвлет-анализ, показатель самоподобия, нелинейный броуновский шум, показатель Херста, структурные перестройки.

Для цитирования: Машкина Е. С. Спектральный анализ тепловых флуктуаций в переходных областях предплавления KI. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(2): 238–244. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2837>

✉ Машкина Екатерина Сергеевна, e-mail: me22-1@phys.vsu.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Флуктуационные процессы со спектром типа $1/f^\beta$ (β – показатель формы спектра) наблюдаются в различных физических, химических и биологических системах [1–4]. Исследование таких процессов является одной из важнейших проблем в материаловедении. Так при деформации и разрушении материалов, а также при различных фазовых переходах вдали от термодинамического равновесия возникают неустойчивые динамические состояния, являющиеся предвестниками структурных изменений в системе [5–9].

Большое прикладное значение имеет изучение флуктуационных процессов в критических точках с целью получения новых материалов и систем с уникальными свойствами. В этом случае требуются новые технологические подходы, опирающиеся на концепцию нелинейных явлений, когда выбор конкретного пути развития системы в критической точке может осуществляться под влиянием малого управляющего воздействия.

Динамические методы анализа могут эффективно использоваться при изучении предвестников различных фазовых переходов [10, 11]. Анализ эволюции сложных возбужденных систем с установлением низкочастотных спектральных зависимостей динамических переменных позволяет приблизиться к пониманию особенностей формирования пространственно-временных структур в ходе такой эволюции.

Для характеристики состояния сложных флуктуирующих систем вводятся спектральные параметры, которые несут информацию о происходящих в системе динамических процессах и взаимосвязях различных подсистем. Изменение этих спектральных параметров на разных уровнях иерархии свидетельствует об изменении состояния системы. На основании этой информации можно разрабатывать методики прогноза эволюции сложных динамических систем.

Целью настоящей работы является изучение с помощью метода вейвлет-анализа спектральных характеристик флуктуационных процессов фаз предплавления KI в различных кинетических режимах нагревания.

2. Экспериментальная часть

Ранее в наших работах по исследованию плавления веществ с различным типом химической связи показано, что вблизи точки плавления в определенных температурно-временных интервалах возникают флуктуационные пе-

реходные процессы [12, 13]. Наблюдение тепловых флуктуаций (флуктуаций теплоты диссипации) в окрестности фазового перехода первого рода представляют в этом отношении особенный интерес, поскольку наличие такого рода процессов нельзя однозначно связывать с существованием в системе сплошного спектра времен релаксации.

Метод вейвлет-анализа [14–17] неравновесных колебательных процессов наряду с традиционным спектральными методами анализа используется для изучения динамики сложных систем с целью установления в них взаимосвязей и определенных возможных путей развития в условиях различных внешних воздействий.

Вейвлет-преобразование является одним из методов анализа и обработки нестационарных (во времени) или неоднородных (в пространстве) сигналов разных типов. Такой анализ используется, когда в результате исследования флуктуационного сигнала нужно получить не только простое перечисление его характерных частот, но получить информацию в определенных локальных точках, при которых проявляются эти частоты.

Для спектрального анализа флуктуаций теплоты диссипации и параметризации фаз предплавления KI в различных кинетических режимах использовалась полученная база данных – записи показаний дифференциальной термопары в динамическом режиме при скоростях нагревания $v = 5, 10$ К/мин и квазистатическом режиме ($v = 1$ К/мин). Постоянный шаг записи равен 1 с. Длина записи в файлах составляла от 500 до 1500 отсчетов.

Кривые ДТА предплавления KI в различных кинетических режимах представлены на рис. 1. Как видно из приведенного рисунка, на кривых ДТА в динамических и квазистатических режимах возникающие на этапе предплавления динамические состояния имеют четкие температурные границы.

Эффекты предплавления характеризуются системой экспериментально обнаруживаемых неравновесных термодинамических параметров: температуры начала и конца эффекта предплавления (T'_{pre-m} , T''_{pre-m}), температурный интервал предплавления (δT_{pre-m}), теплота диссипации предплавления (ΔQ_{pre-m}) [12]. Каждому режиму нагревания соответствуют свои значения термодинамических параметров переходных процессов. В зависимости от режима нагревания происходит формирование различных состояний, характеризующих эффекты предплавления.

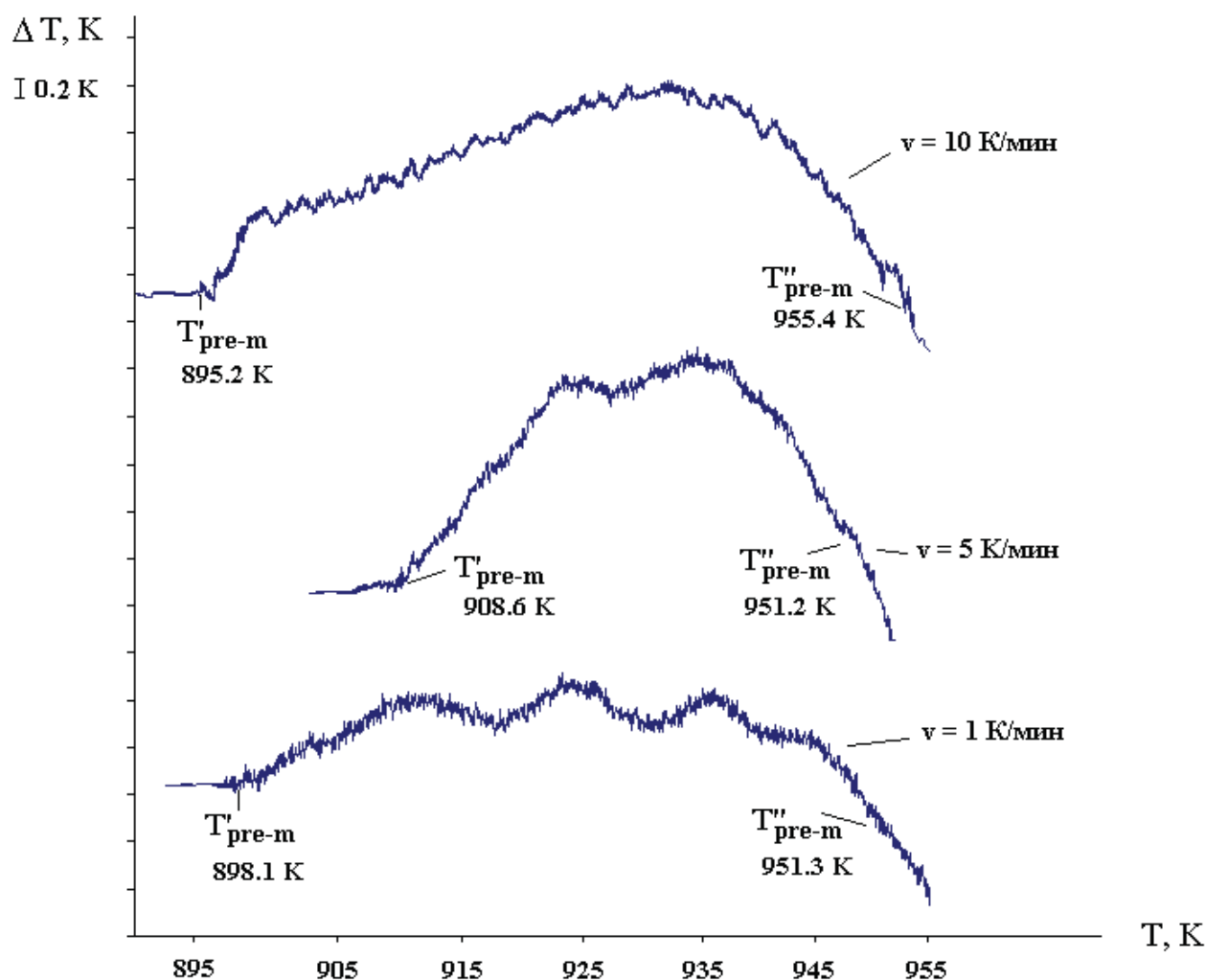


Рис. 1. Кривые ДТА предплавления KI в различных кинетических режимах

ния. Так, по сравнению с динамическим режимом нагревания ($v = 5, 10$ К/мин) в квазистатическом режиме ($v = 1$ К/мин) амплитуда теплового импульса предплавления KI уменьшается, а тепловые флуктуации приобретают колебательный характер.

Спектральный анализ флуктуационных процессов предплавления KI проводилась в программной среде MatLab методом непрерывного вейвлет-преобразования с базисной функцией Symlet8. Непрерывное вейвлет-преобразование позволяет получать более наглядную и ясную интерпретацию результатов анализа сигнала, а сведения об изменении характерных частот флуктуационных процессов и их взаимодействии легче анализировать. Кроме того, при изучении флуктуационного процесса существует возможность рассмотрения семейства фаз этого процесса, соответствующих различным независимым спектральным компонентам.

3. Результаты и обсуждение

Вейвлет-диаграмма эффекта предплавления KI в динамическом режиме при скорости нагревания 5 К/мин представлена на рис. 2. По оси абсцисс отложено время τ (или параметр сдвига b), по оси ординат – временной масштаб вейвлета a . Положительным значениям коэффициентов $W(a, b)$ на диаграмме соответствуют темные области, отрицательным значениям – светлые. Диапазоны значений $W(a, b)$ выделены оттенками цвета. На приведенной вейвлет-диаграмме отчетливо видна воспроизводимая на разных масштабах иерархическая арочная структура локальных экстремумов коэффициентов $W(a, b)$, демонстрирующее масштабное самоподобие флуктуаций теплоты диссипации предплавления KI.

Для определения коэффициента самоподобия β или показателя формы спектра используется скейлограмма, которая представляется как

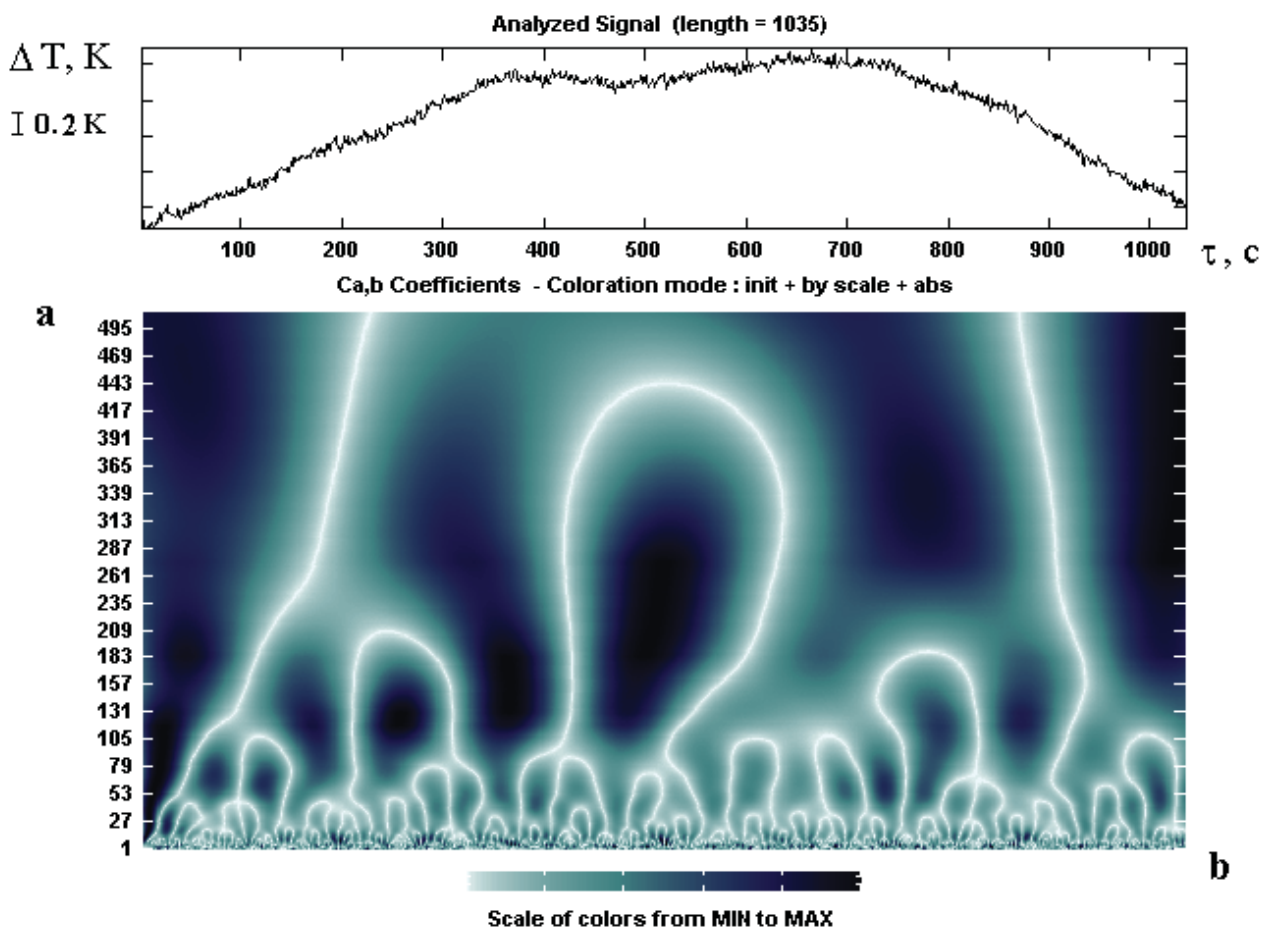


Рис. 2. Кривая ДТА флуктуаций теплоты диссипации и вейвлет-диаграмма эффекта предплавления КІ (динамический режим, $v = 5$ К/мин)

среднее квадратов вейвлетных коэффициентов $E_w \sim W^2(a, b)$ на заданном масштабе a . Скейлограмма отражает ту же информацию, что и спектральная плотность мощности Фурье, являющаяся функцией от частоты, т. е. соответствует сглаженному спектру мощности Фурье-преобразования. Коэффициент самоподобия β определяется как угол наклона зависимости $\lg E_w$ от $\lg a$ (рис. 3) и указывает на степень коррелированности частотных компонент флуктуационного сигнала.

Анализ скейлограмм тепловых флуктуации предплавления КІ в динамических ($v = 5, 10$ К/мин) показал, что коэффициент $b \sim 2$, а в квазистатическом режиме ($v = 1$ К/мин) коэффициент самоподобия незначительно уменьшается. Значения коэффициентов самоподобия β и частотных интервалов флуктуаций теплоты диссипации переходных процессов при плавлении КІ в различных кинетических режимах приведены в табл. 1.

Такой вид картины вейвлет-преобразования и значение коэффициента самоподобия указывают, что флуктуационные процессы в области

предплавления КІ представляют собой нелинейный броуновский шум (шум типа $1/f^2$), т. е. являются случайным процессом с независимыми приращениями.

Представление скейлограмм в линейном масштабе позволило выявить различие интенсивности процессов диссипации предплавления КІ в различных кинетических режимах (рис. 4). На основе данного анализа видно, что с уменьшением скорости нагревания при переходе от динамического к квазистатическому режиму интенсивность тепловых флуктуаций снижается. Снижение интенсивности тепловых флуктуаций в области предплавления КІ в квазистати-

Таблица 1. Параметры флуктуаций теплоты диссипации переходных процессов при плавлении КІ

v , К/мин	β	Δf_{pre-m} , Гц	H
1	1.9	0.007–0.03	0.58
5	2.2	0.01–0.07	0.42
10	2.1	0.02–0.18	0.4

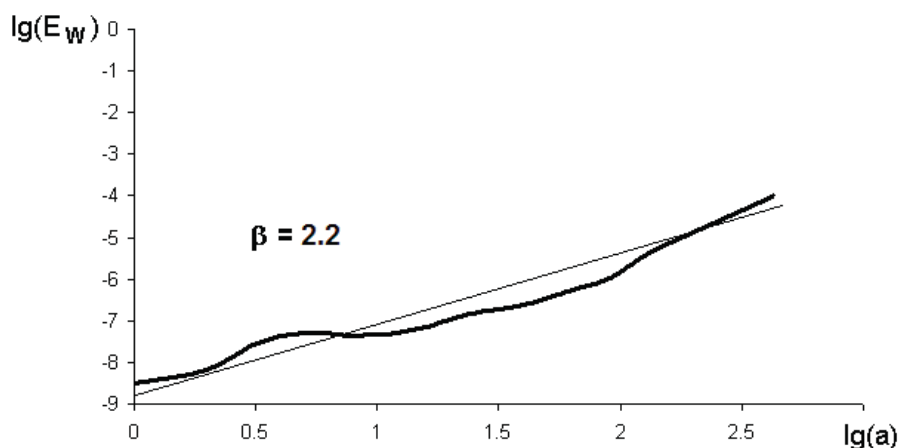


Рис. 3. Скейлограмма эффекта предплавления KI (динамический режим, $v = 5$ К/мин)

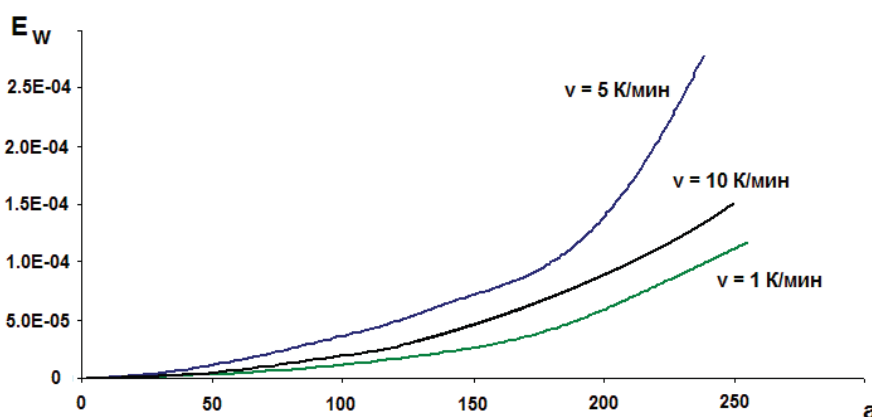


Рис. 4. Эволюция интенсивности тепловых флуктуаций эффектов предплавления KI в различных кинетических режимах

ческом режиме приводит к ослаблению корреляций в системе, на что также указывает уменьшение коэффициента самоподобия β .

При анализе сложных флуктуационных сигналов можно оценить степень их хаотичности с помощью такой стохастической характеристики как показатель Херста (H) [18, 19]. Показатель Херста представляет собой меру склонности процесса к трендам (в отличие от обычного броуновского движения). Значение $H > 0.5$ свидетельствует, что динамика процесса в прошлом, направленная в определенную сторону, вероятнее всего, продолжит развитие в том же направлении. Если $H < 0.5$, то прогнозируется, что процесс изменит направленность, случай $H = 0.5$ означает неопределенность.

Оценка показателя Херста тепловых флуктуаций в области предплавления KI в динамических режимах нагрева дает значения $H < 0.5$ (табл. 1), что указывает на систему более подверженную перестройкам с изменением тенденции

развития. Такие флуктуационные сигналы характеризуется отсутствием устойчивости (антиперсистентностью) – рост в прошлом означает уменьшение в будущем, а тенденция к уменьшению в прошлом делает вероятным увеличение в будущем. Расчет параметра Херста для квазистатического режима дает значение $H \sim 0.58$. Такое значение H свидетельствует, что данная временная зависимость обладает устойчивой тенденцией к изменению (персистентностью). Иными словами, наличие в системе флуктуаций типа $1/f^2$ свидетельствует о структурных изменениях в системе. В таких случаях, как правило, происходит колебательное изменение по типу «устойчивость–неустойчивость–устойчивость».

Вдали от критической точки система отличается довольно высокой устойчивостью, и флуктуации не будут оказывать заметного воздействия на поведение системы. Но если система находится вблизи критической точки (точки фазового перехода T_m), то следствием ее чувствитель-

ности к малым изменениям начальных условий является усиление флуктуаций. Усиление флуктуаций может приводить к образованию упорядоченных или так называемых диссипативных структур. Это важное явление известно как упорядочение через флуктуации [20]. Приближение системы к точке фазового перехода T_m сопровождается появлением характерных особенностей – флуктуационных предвестников нелинейных неустойчивостей.

4. Заключение

Таким образом, вейвлет-преобразование позволяет выявить сложную иерархию масштабов в процессе перераспределения энергии флуктуационного процесса. Энергия, представленная крупномасштабным «плато», в некотором диапазоне масштабов перераспределяется между несколькими «хребтами», в промежутках между которыми также обнаруживаются энергетические максимумы. Аналогичный процесс наблюдается на меньших масштабах. Следовательно, определенное сочетание упорядоченности и хаоса в случае нелинейного броуновского шума, выявляемое при вейвлет-обработке, отражает наличие корреляций в системе с флуктуирующей динамической переменной.

На основании вейвлет-анализа установлено, что переходные флуктуационные процессы предплавления КИ в различных кинетических режимах представляют собой нелинейный броуновский шум и характеризуются такими характеристиками как частотный интервал, показатель самоподобия тепловых флуктуаций предплавления и показатель Херста. В квазистатических режимах при скоростях нагревания $v \sim 1$ К/мин в области предплавления КИ возникают состояния с более слабой корреляцией, и флуктуационный процесс в этом случае характеризуется эффектом долговременной памяти со склонностью следовать трендам. В динамических режимах тепловые флуктуации в области предплавления КИ происходит усиление корреляций в системе, и возникающие перестройки в системе приводят к качественному изменению структуры. В связи с этим появляется возможность не только описать поведение исследуемого флуктуационного процесса, но и прогнозировать его динамику. При этом можно получить представления о свойствах флуктуирующих систем и отличить шум (случайный процесс) от определенного детерминированного поведения.

Конфликт интересов

Автор декларирует отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Список литературы

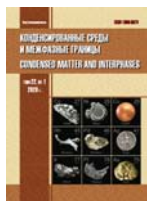
1. Битюцкая Л. А., Селезнев Г. Д. Тепловой фликкер-шум в диссипативных процессах предплавления. *ФТТ*. 1999;41(9): 1679–1682. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/35546>
2. Геращенко О. В., Матвеев В. А., Плешанов Н. К., Байрамуков В. Ю. Электрическое сопротивление и $1/f$ -флуктуации в тонких пленках титана. *ФТТ*. 2014; 56(7): 1386–1390. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/26940>
3. Ключихин В. Л., Лакеев С. Г., Тимашев. С. Ф. Фликкер-шум в химической кинетике (микроскопическая кинетика и флуктуации в стационарных химических процессах). *ЖФХ*. 1999; 73(2): 224–231.
4. Павлов А. Н., Храмов А. Е., Короновский А. А., Ситникова Е. Ю., Макаров В. А., Овчинников А. А. Вейвлет-анализ в нейродинамике. *УФН*. 2012; 182(9): 905–939. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.0182.201209a.0905>
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. Шибков А. А., Гасанов М. Ф., Золотов А. Е., Желтов М. А., Денисов А. А., Кольцов Р. Ю., Кочегаров С. С. Электрохимическая эмиссия при деформировании и разрушении алюминий-магниевого сплава в водной среде. *ЖТФ*. 2020;90(1): 85–93. DOI: <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.01.48666.151-19>
7. Feychuk P., Bityutskaya L., Mashkina E., Shcherbak L. Heat processes oscillations in the molten and solid CdTe. *J. Cryst. Growth*. 2005;275(1–2): e1827–e1833. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.256>
8. Umeno Y., Shimada T., Kitamura T. Dislocation nucleation in a thin Cu film from molecular dynamics simulations: Instability activation by thermal fluctuations. *Phys. Rev. B*. 2010;82(10): 104108/1–104108/11. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.104108>
9. Уракаев Ф. Х., Массалимов И. А. Флуктуации энергии и эмиссионные явления в устье трещины. *ФТТ*. 2005;47(9): 1614–1618. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/3966>
10. Коверда В. П., Скоков В. Н. Масштабные преобразования $1/f$ флуктуаций при неравновесных фазовых переходах. *ЖТФ*. 2004;74(9): 4–8. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/8357>
11. Жигальский Г. П. *Флуктуации и шумы в электронных твердотельных приборах*. М.: Физматлит; 2012. 512 с.

12. Bityutskaya L. A., Mashkina E. S. System of kinetic parameters of the transition processes under melting of crystalline substances. *Phase Transition*. 2000;71: 317–330. DOI: <https://doi.org/10.1080/01411590008209312>
13. Машкина Е. С. Влияние аниона на переходные процессы при плавлении ионных кристаллов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011;13(3): 309–314. Режим доступа: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_3_2011_010.pdf
14. Астафьева Н. М. Вейвлет-анализ: основы теории и примеры применения. *УФН*. 1996;166(11): 1145–1170. DOI: <https://doi.org/10.1070/PU1996v039n11ABEH000177>
15. Дремин И. М., Иванов О. В., Нечитайло В. А. Вейвлеты и их использование. *УФН*. 2001;171(5): 465–501. DOI: <https://doi.org/10.1070/PU-2001v044n05ABEH000918>
16. Arby P., Goncalves P., Vehel J. L. *Scaling, fractals and wavelets*. London: John Wiley & Sons; 2009. 464 p.
17. Смоленцев Н. К. *Основы теории вейвлетов. Вейвлеты в MATLAB*. М.: ДМК Пресс; 2014. 628 с.
18. Hurst H. E., Black R. P., Simaika Y. M. *Long-term storage: An experimental study*. London: Constable; 1965. 145 p.
19. 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>
20. Зульпукаров М.-Г. М., Малинецкий Г. Г., Подлазов А. В. Пример решения обратной задачи теории бифуркации в динамической системе с шумом. *Изв. вузов. ПНД*. 2005;13(5–6): 3–23. Режим доступа: <file:///C:/Users/%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D1%8C%D0%B7%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%BB%D1%8C/Downloads/2005no5-6p003.pdf>

Информация об авторе

Машкина Еатерина Сергеевна, к. ф.-м. н., доцент, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: me22-1@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9911-5208>.

Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.



DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2851>

Поступила в редакцию 29.04.2020

Принята к публикации 15.05.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 621.3.038.825.5:546.71

Воздействие некоторых сложных хемостимуляторов и модификаторов на термоокисидирование InP

©2020 И. Я. Миттова^{✉а}, Б. В. Сладкопечев^а, Н. А. Илясова^а, Е. В. Томина^а, А. И. Донцов^{а,б}, О. С. Тарасова^а

^аВоронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

^бВоронежский государственный технический университет,
Московский проспект, 14, Воронеж, 394026, Российская Федерация

Аннотация

Управление скоростью формирования и характеристиками наноразмерных пленок на InP целесообразно осуществлять введением в процессе термоокисидирования этого полупроводника хемостимуляторов, модификаторов, или и тех, и других одновременно. Хемостимулирующее действие соединений обусловлено их транзитной ролью как передатчиков кислорода или каталитической функцией. Модификаторы могут, не изменяя скорости роста пленки, влиять на ее состав, морфологию поверхности, структуру и свойства. Предполагается продуктивным воздействие хемостимуляторов и модификаторов в едином процессе синтеза пленок с заданными свойствами. Цель статьи – установление воздействия некоторых сложных хемостимуляторов и модификаторов на кинетику, механизм роста и свойства сложнооксидных пленок нанометрового диапазона толщины на InP.

Объект исследования – фосфид индия ФИЭ-1А ориентации (100). Методом магнетронного напыления сформированы гетероструктуры (ГС): SnO_2/InP и $(40\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 60\% \text{MnO}_2)/\text{InP}$ с толщиной слоя ~30 нм. Для формирования ГС $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$ проводили осаждение сульфата через аэрозольную фазу с последующим высушиванием на воздухе и отжигом в режиме 200 °С, 30 мин. Образцы SnO_2/InP и InP термоокисидировали под воздействием вводимых в газовую фазу AlPO_4 и $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ соответственно в температурном интервале 490–570 °С в потоке кислорода в течение 60 минут. Толщину пленок контролировали методами лазерной и спектральной эллипсометрии, их фазовый и элементный состав методами РФА и Оже-электронной спектроскопии соответственно. Для определения электрофизических свойств плёнок напыляли алюминиевые контакты и определяли удельное сопротивление.

Установлена основополагающая роль физико-химической природы хемостимулятора, его способности к транзитному взаимодействию и возобновляемости оксидных форм в процессе термоокисидирования InP. Введение в термические оксидные пленки фосфатных группировок из AlPO_4 , совместно с нанесением на поверхность SnO_2 или без этого приводит к сопротивлению пленок, аналогичному таковому для оксидирования ГС SnO_2/InP , без дополнительного введения фосфатов и составляет $8.5 \cdot 10^7$ Ом·см. $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, являясь модификатором состава и свойств пленок, не оказывает значимого хемостимулирующего действия. Выращенные под его воздействием пленки обладают полупроводниковым характером ($\rho \sim 10^6$ Ом·см). Наиболее эффективен сложный хемостимулятор состава $40\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 60\% \text{MnO}_2$, обуславливающий ускоренное (до 70%) по сравнению с собственным окисидированием формирование пленок по транзитно-каталитическому механизму, входящий в состав синтезированных пленок и способный к целенаправленной модификации их свойств варьированием содержания компонентов в нем (РФА, СЭ).

Ключевые слова: фосфид индия, наноразмерные плёнки, хемостимулированное оксидирование, хемостимулятор, модификатор, модифицирование состава и свойств.

Источник финансирования: Исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант № 18-03-00354а).

Для цитирования: Миттова И. Я., Сладкопечев Б. В., Илясова Н. А., Томина Е. В., Донцов А. И., Тарасова О. С. Воздействие некоторых сложных хемостимуляторов и модификаторов на термоокисидирование InP. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(2): 245–256. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2851>

✉ Миттова Ирина Яковлевна, e-mail: imittova@mail.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Фосфид индия является одним из важнейших материалов современной полупроводниковой микро-, нано- и оптоэлектроники [1, 2]. Его применяют в технологии производства сверхвысокочастотных интегральных схем, гетероструктуры на InP находят применение в качестве фотодетекторов, в полевых транзисторах на основе Gate stack technology, ячейках памяти, оптоэлектронных приборах, в солнечных элементах, лазерных диодах [3–7]. Пленки, выращенные собственным термическим оксидированием InP, могли бы найти применение в разработках высокоэффективных и дешевых фотопреобразователей естественного и линейно поляризованного излучения на основе InP [8]. Однако интерфейс InP с собственным оксидом обычно характеризуется довольно высокой плотностью состояний, низкой термодинамической и временной стабильностью параметров [9, 10]. Управление скоростью формирования и характеристиками пленок наноразмерного диапазона толщины на InP целесообразно осуществлять введением в процессе термооксидирования этих полупроводников хемостимуляторов, модификаторов, или и тех, и других одновременно [11]. Хемостимуляторы увеличивают темп роста пленок при термооксидировании, одновременно подавляя негативные реакции и деградацию поверхности [12, 13]; модификаторы изменяют состав, структуру и свойства пленок [14, 15]. Хемостимулирующее действие вводимых целенаправленно выбранных соединений обусловлено их транзитной ролью как передатчиков кислорода в активной форме компонентам полупроводника или каталитической функцией [12]. Модификаторы могут, не изменяя скорости прироста толщины пленки по сравнению с собственным оксидированием, влиять на ее состав, морфологию поверхности и зеренную структуру, а значит, и свойства. Логично предположить, что наиболее продуктивным должно быть воздействие хемостимуляторов и модификаторов в едином процессе синтеза пленок с заданными свойствами, однако для управления последними необходимо вычлнить и отдельно исследовать роль таких соединений в процессах термооксидирования InP.

Цель настоящей работы – установление воздействия некоторых бинарных и сложных хемостимуляторов и модификаторов на кинетику, механизм роста и свойства сложнооксидных пленок нанометрового диапазона толщины на InP.

2. Экспериментальная часть

В работе объектами исследования выступали тонкие наноразмерные пленки, сформированные на двусторонне полированных монокристаллических пластинах фосфида индия марки ФИЭ-1А ориентации (100), легированных оловом, концентрация основных носителей заряда при 300 К не менее $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, собственный n-тип проводимости. Подложки предварительно обрабатывали травителем состава H_2SO_4 (ХЧ ГОСТ 4204-77, 92.80 %) : H_2O_2 (ОСЧ ТУ 6-02-570-750, 56 %) : $\text{H}_2\text{O} = 2:1:1$ в течение 10 минут, затем многократно промывали в дистиллированной воде и высушивали их на воздухе.

Для введения хемостимуляторов и модификаторов использовали несколько подходов. Методом магнетронного напыления были сформированы гетероструктуры (ГС): SnO_2/InP и (40 % $\text{Co}_3\text{O}_4 + 60$ % MnO_2)/InP (мольные %) с толщиной слоя ~ 30 нм. Процесс напыления происходил в вакуумной установке ионного распыления Covap II, исходный вакуум составлял $2 \cdot 10^{-5}$, а распыление проводили в атмосфере $\text{O}_2 + \text{Ar}$ (чистота 99.99 %) при давлении 10^{-3} мм.рт.ст. В качестве исходного материала-мишени использовали Sn с чистотой 99.99 %, Co с чистотой 99.9 % и Mn с чистотой 99.9 %. Для создания композиции (40 % $\text{Co}_3\text{O}_4 + 60$ % MnO_2) на InP методом магнетронного распыления изготавливалась составная кобальто-марганцевая мишень. Состав подбирался экспериментально с учетом соотношения площадей и коэффициентов распыления соответствующих металлов, а также разниц в давлениях насыщенных паров над поверхностью металлов для кобальта и марганца. Для получения на поверхности InP кристаллической структуры SnO_2 полупроводниковую подложку в процессе магнетронного напыления нагревали до 200 °С [16].

Для модифицирования поверхности полупроводника слоями сульфата висмута (III) проводили осаждение через аэрозольную фазу в установленном оптимальном (с точки зрения толщины слоя модификатора и воспроизводимости результатов) режиме. Распыление раствора $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (концентрация 0.44 моль/л) осуществляли на подложки комнатной температуры компрессорным диспергатором, обеспечивающим получение аэрозоля с размером капель раствора до 4–5 мкм. Образцы после осаждения высушивали на воздухе и отжигали в муфельной печи SNOL при температуре 200 °С в течение 30 мин, формируя, таким образом, ГС $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$.

Ещё один подход заключался во введении хемостимулятора или модификатора через газовую фазу в процессе оксидирования. Образцы SnO_2/InP и InP оксидировали под воздействием вводимых в газовую фазу AlPO_4 и $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ соответственно.

Термооксидирование всех образцов проводили в печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500 (с блоком ТРМ-10, точность регулировки $\pm 1^\circ$) в потоке кислорода с объёмной скоростью потока 30 л/ч (линейная скорость потока газа в реакторе – 10 см/мин) в течение 60 минут. При этом ГС SnO_2/InP оксидировали при 530° аналогично [16], ГС (40 % Co_3O_4 + 60 % MnO_2)/ InP оксидировали в интервале температур 490 – 570°C , а ГС $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$ – 500 – 550°C . Образцы, синтезированные методом магнетронного напыления, располагали перпендикулярно потоку кислорода. При оксидировании образцов под действием вводимых через газовую фазу веществ навески AlPO_4 (m-0.3 г) и $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (m-1 г) помещали в цилиндрический кварцевый контейнер, крышкой которого служила оксидируемая пластина InP (на расстоянии 10 см от поверхности модификаторов). Через каждые 10 минут образцы извлекали из реактора и определяли толщину образовавшихся плёнок методами лазерной (ЛЭ, ЛЭФ-754, $\lambda = 632.8$ нм, абсолютная погрешность ± 1 нм) и спектральной (СЭ, спектральный эллипсометр «Эллипс-1891», статическая схема, диапазон длин волн 250 – 1100 нм) эллипсометрии, после чего продолжали оксидирование до достижения предельного времени процесса 60 мин.

Порошок AlPO_4 синтезировали аналогично [17]. Результаты РФА показали, что все рефлексы на дифрактограмме соответствуют порошковому образцу AlPO_4 (рис. 1).

Состав выращенных термооксидированием плёнок определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (медный анод, начальный угол съёмки – 2° , конечный – 70° , шаг – 0.05°). Рентгеновские дифрактограммы снимали в геометрии скользящего пучка (при фиксированном положении плеча рентгеновской трубки).

Элементный состав оксидных плёнок $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$ (500 и 525°C) и распределение компонентов по толщине исследовали методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на спектрометре ЭСО-3 с анализатором DESA-100, точность $\pm 10\%$, применяя методику послойного травления плёнок ионами аргона.

Для определения электрофизических свойств на поверхность синтезированных образцов в вакууме магнетронно напыляли алюминиевые контакты через маску с отверстиями площадью $5 \cdot 10^{-3}$ см² и определяли удельное сопротивление – ρ (Ом·см) сформированных структур посредством универсального мультиметра Agilent 344 10A. В процессе измерения ρ учитывалась толщина сформированной плёнки.

3. Результаты и обсуждение

В [16] было установлено, что оксид р-элемента IVA группы SnO_2 , термодинамически способный к транзитной передаче кислорода компо-

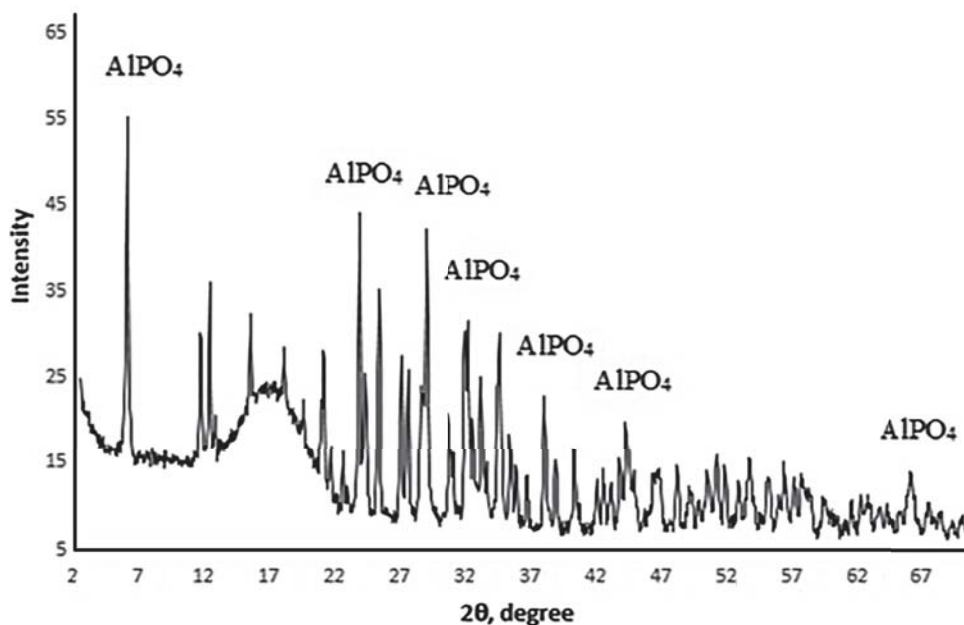


Рис. 1. Дифрактограмма порошка AlPO_4

нентам InP, тем не менее, в процессе термооксидирования этого полупроводника выполняет только модифицирующую роль. В результате термооксидирования гетероструктур SnO₂/InP образуются наноразмерные пленки, имеющие более высокое значение удельного электрического сопротивления ($\rho = 9 \cdot 10^6$ Ом·см), чем собственный оксид на InP, обладающий омической проводимостью. Достигнутые полупроводниковые свойства в [16] объясняются тем, что в процессе оксидирования гетероструктур SnO₂/InP не выделяется металлический индий, SnO₂ способствует его химическому связыванию с фосфором, в результате чего, судя по данным РФА, происходит образование соответствующих фосфатов.

Соединением, способным заведомо выполнять только модифицирующую роль в рассматриваемом процессе, может служить AlPO₄, имеющий в своем составе «инертный» катион, не обуславливающий ни транзитного, ни каталитического воздействия, и фосфат-анион, увеличение концентрации которого в пленках на InP, как было показано в [12], улучшает их электрофизические характеристики.

На рис. 2а представлены кинетические кривые термооксидирования InP под воздействием AlPO₄, вводимого через газовую фазу. В табл. 1 даны кинетические параметры процесса, рас-

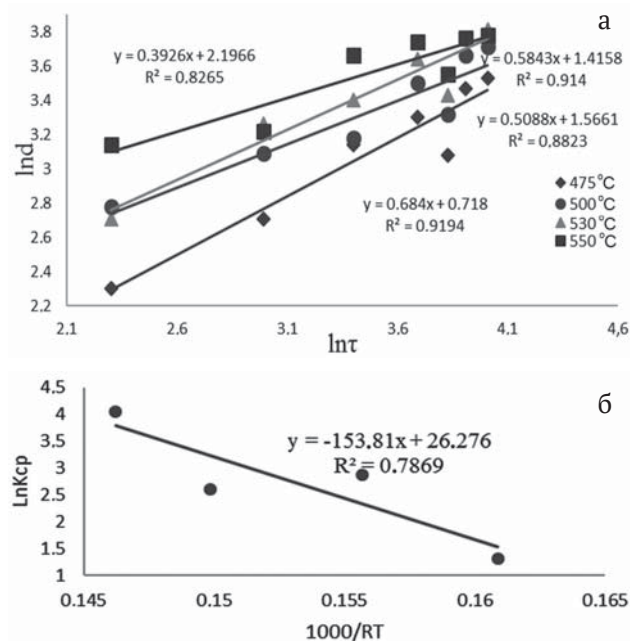


Рис. 2. Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) (а) и Аррениусовская зависимость усредненной константы скорости процесса (б) термического оксидирования InP с введением из газовой фазы AlPO₄ при 475–550 °С в течение 60 минут

считанные на основании степенного кинетического уравнения аналогично [15], и величина эффективной энергии активации (ЭЭА), определенная из соответствующей аррениусовской зависимости (рис. 2б).

Значения относительного изменения толщины плёнки в течение 60 минут при температурах 475–550 °С в результате процесса термооксидирования InP с введением из газовой фазы AlPO₄ в сравнении с эталонным собственным оксидированием InP, рассчитанным по уравнению $b = \frac{\Delta d_{\text{InP+AlPO}_4}}{\Delta d_{\text{InP}}}$, не превышают величины

1.23, то есть AlPO₄ не является хемостимулятором процесса термооксидирования InP, однако, входя в состав растущей пленки, может модифицировать ее свойства. Поскольку, как отмечено выше, ранее была установлена модифицирующая роль нанесенной пленки SnO₂ в процессе термооксидирования InP, следующим шагом было установление возможного синергизма действия двух одновременно вводимых различными способами модификаторов. Для этого под воздействием AlPO₄ оксидировали не чистую поверхность InP, а ГС SnO₂/InP, сформированные аналогично [16].

На рис. 3 приведены кинетические кривые оксидирования образцов SnO₂/InP+AlPO₄ и SnO₂/InP при температуре 530 °С как наиболее ярко отображающей закономерности процесса.

Как видно из рис. 3, влияние AlPO₄ приводит к более высоким значениям толщины пленок на развитом этапе процесса оксидирования за счет дополнительных фосфатных группировок, поступающих из AlPO₄, которые в свою очередь являются полифосфатным каркасом формирующихся пленок.

По данным РФА, приведенным в табл. 2, вводимый фосфат алюминия включается в состав пленки, то есть добавление фосфатных группировок может оказывать модифицирующее действие.

Тем не менее, такое изменение состава практически никак не изменяет свойства пленок. Удельное электрическое сопротивление образца SnO₂/InP+AlPO₄, оксидированного в режиме 530 °С, 60 мин, составляет $8.5 \cdot 10^7$ Ом·см, приближаясь к таковому для гетероструктуры SnO₂/InP без оксидирования – $7.3 \cdot 10^7$ Ом·см и несколько превышая значение для гетероструктуры SnO₂/InP после термооксидирования в том же режиме – $9.0 \cdot 10^6$ Ом·см. Таким образом, в отсутствие хемостимулирующего эффекта, синер-

Таблица 1. Кинетические параметры процесса термоокисидирования InP под действием различных модификаторов и хемостимуляторов

Параметры окисидирования			$n \pm \Delta n$, нм ^{1/n} мин ⁻¹	ЭЭА, кДж/моль
	T , °C	$\ln k_{cp}$		
InP+AlPO ₄ ^(r)	475	1.32	0.68±0.142	153
	500	2.88	0.51±0.034	
	530	2.61	0.58±0.042	
	550	4.04	0.39±0.149	
	n_{cp}		0.54±0.092	
InP+Bi ₂ (SO ₄) ₃ ^(r)	450	2.89	0.44±0.001	187
	475	4.06	0.43±0.001	
	500	5.95	0.36±0.003	
	530	10.51	0.20±0.001	
	550	11.51	0.13±0.001	
n_{cp}		0.31±0.002		
Bi ₂ (SO ₄) ₃ /InP	500	38.23	0.11±0.002	459
	530	41.53	0.09±0.001	
	550	42.49	0.09±0.001	
	n_{cp}		0.09±0.001	
(40 % Co ₃ O ₄ +60 % MnO ₂)/InP	490	11.09	0.30±0.031	50
	510	11.39	0.25±0.020	
	530	11.89	0.25±0.018	
	550	12.38	0.28±0.005	
	570	12.75	0.27±0.002	
n_{cp}		0.27±0.028		

Таблица 2. Идентифицированные фазы для гетероструктур SnO₂/InP без окисидирования, SnO₂/InP и SnO₂/InP с введением из газовой фазы AlPO₄, окисидированных при 530 °C

Образец	Межплоскостное расстояние, d_{hkl}	Определяемая фаза
SnO ₂ /InP	5.5010; 3.2985	InP
	2.9092; 2.2040; 1.9599	SnO ₂
SnO ₂ /InP (530 °C) [6]	5.5524	Sn ₃ (PO ₄) ₂
	2.9321	In(PO ₃) ₃
	1.5074	InPO ₄
SnO ₂ /InP+AlPO ₄ ^(r)	5.3777; 2.5246; 2.9145;	Sn ₃ (PO ₄) ₂
	3.3849	InP
	1.5798; 1.5570	InPO ₄
	1.5483; 1.5258	AlPO ₄

ргизма воздействия исследованных модификаторов не достигнуто.

Соединением, способным оказать одновременно хемостимулирующее и модифицирующее действие на процесс термоокисидирования InP, может выступать Bi₂(SO₄)₃. В сульфате висмута содержится катионообразователь-транзистор, действие которого установлено для процессов термоокисидирования Si, GaAs и InP [12, 18], и анионная сульфатная группировка, по своему строению аналогичная фосфатной [17] и даже трудно отличимая от нее методом ИК спектроскопии [19]. Известно, что при температурах ок-

сидирования InP это соединение лишь частично выделяет оксиды серы, в основном сохраняя необходимые нам висмутитоксидные и сульфатные фрагменты.

Кинетические изотермы термоокисидирования InP под воздействием вводимого через газовую фазу Bi₂(SO₄)₃ в процессе, аналогичном введению AlPO₄, представлены на рис. 4а, а на рис. 4б дан соответствующий аррениусовский график. Рассчитанные по вышеупомянутому степенному уравнению [15] кинетические параметры процесса свидетельствуют о нарастании вклада диффузионной составляющей с рос-

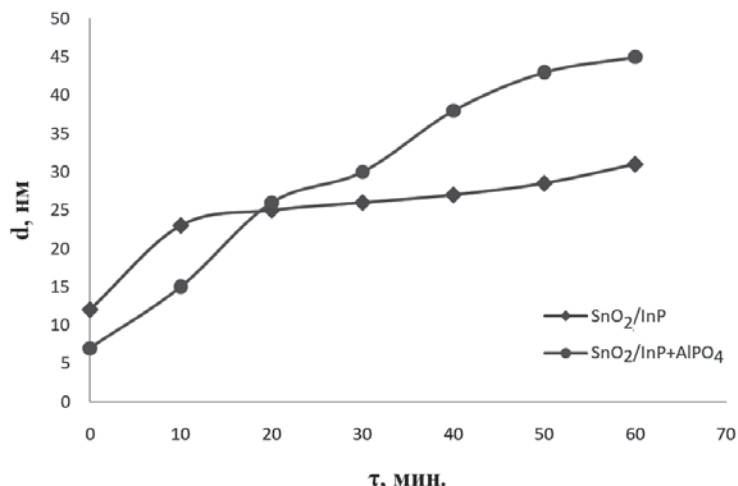


Рис. 3. Кинетические кривые оксидирования образцов SnO₂/InP с введением AlPO₄ из газовой фазы и без него при 530 °С, 60 мин

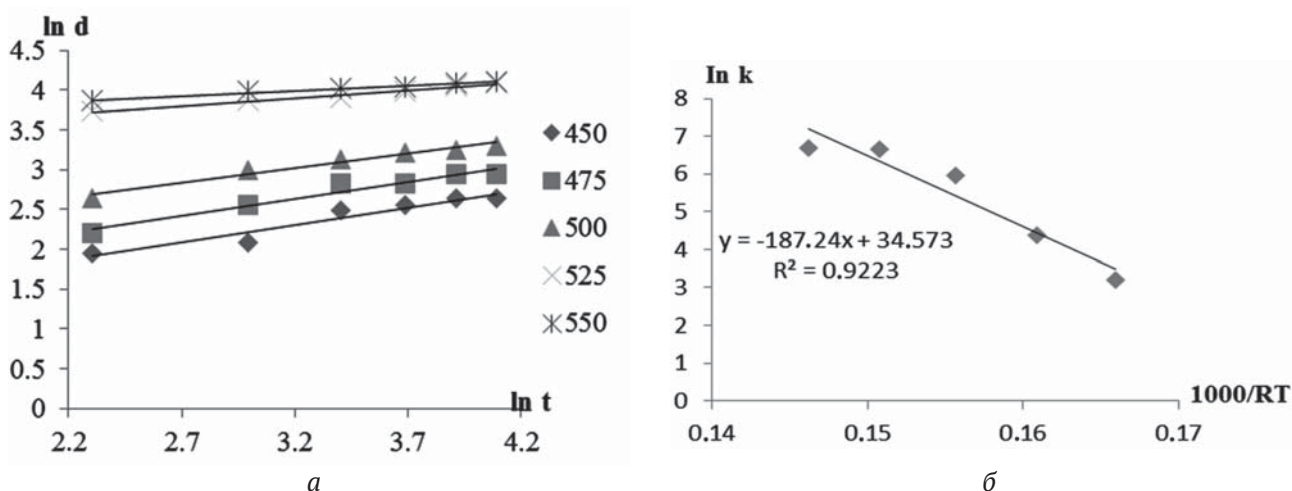


Рис. 4. Кинетические изотермы (в двойных логарифмических координатах) термооксидирования InP в присутствии хемостимулятора-модификатора Bi₂(SO₄)₃ (а) и аррениусовская зависимость усредненной константы скорости процесса $\ln k_{cp} = f(10^3/RT)$ (б)

том толщины пленки (закономерное снижение показателя n с ростом параметров процесса) и о том, что для InP+Bi₂(SO₄)₃ в исследованном интервале температур 450–550 °С определяющим процессом является твердофазная реакция, лимитируемая диффузией в твердой фазе. Значение ЭЭА составляет 187 кДж/моль, что вообще говоря, с учетом погрешности этого расчета (порядка 10 %) можно считать равным ЭЭА процесса собственного оксидирования фосфида индия, определенной нами для образцов InP этой же партии (170 кДж/моль) и совпадающим с полученным ранее для собственного оксидирования фосфида индия [12].

Судя по значениям ускорения процесса, рассчитанным по формуле $b = \frac{\Delta d_{InP+Bi_2(SO_4)_3}}{\Delta d_{InP}}$, на-

ибольшая эффективность воздействия хемостимулятора-модификатора (1.50–1.76 раз) имеет место при 525 и 550 °С в первые 20 мин процесса. С увеличением времени оксидирования относительное увеличение толщины плёнки монотонно снижается, что характерно для диффузионно контролируемого определяющего твердофазного процесса. При этих условиях исследуемый процесс уже приближается к таковому для эталона. Максимальное ускорение при наиболее высоких температурах связано с усилением испарения хемостимулятора-модификатора и увеличением его концентрации в газовой фазе, что обычно и наблюдается в подобных процессах [14].

Для установления зависимости особенностей воздействия хемостимулятора-модификатора на термооксидирование InP от способа введения

его в систему на следующем этапе InP термооксидировали в присутствии $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, вводимого через аэрозольную фазу, аналогично [11], формируя ГС $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$. Анализ кинетики процесса (рис. 5, табл. 1) показывает зависимость обнаруженных закономерностей от способа введения хемостимулятора-модификатора в систему.

Для ГС $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$ очень малые значения n ($n_{\text{cp}} = 0.09$) свидетельствуют о том, что диффузия замедлена настолько, что толщина пленки практически не изменяется. Формально можно считать, что и в этом случае определяющей является твердофазная реакция, лимитируемая диффузией в твердой фазе, однако очень высокое значение ЭЭА, равное 459 кДж/моль, говорит о значительном вкладе диффузии висмута в подложку, что характерно для некоторых хемостимулированных процессов с ограниченным источником [12]. Кроме того, такая величина в разы большая ЭЭА процесса собственного оксидирования фосфида индия и термооксидирования InP в присутствии хемостимулятора-модификатора $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, вводимого в систему через газовую фазу, свидетельствует о значительной затрудненности процесса в данном температурном интервале. Отметим, однако, что эта величина пока является оценочной и предварительной, так как определена только по трем точкам. Величины ускорения процесса по сравнению с эталоном примерно такие же, как и в предыдущем случае, с той же динамикой изменения.

Оже-профили распределения компонентов в пленках, синтезированных термооксидированием InP под воздействием вводимого через газовую фазу сульфата висмута (III) в режиме 500 °С, 60 минут (рис. 6а), показывают наличие висмута по всей глубине пленки в количестве порядка

25 ат. %. В случае пленок, синтезированных термооксидированием InP под воздействием вводимого через аэрозольную фазу $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ в режиме 525 °С, 60 минут (рис. 6б), содержание висмута после 5 минут травления составляет 20 ат. %. С увеличением времени травления содержание висмута в пленке уменьшается.

Поверхность пленок, формируемых термооксидированием InP под воздействием вводимого через газовую и аэрозольную фазы $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, обеднена летучим компонентом – фосфором, однако в поверхностном слое присутствует второй компонент подложки – индий. Это подтверждает известный факт частичного испарения P_2O_5 в процессе роста пленок, небыстрое формирование (хотя и ускоренное хемостимулятором-модификатором) фосфатного каркаса и высокое содержание в пленках, отвечающим нежестким режимам оксидирования, In_2O_3 [12, 20, 21]. В пленках, синтезированных термооксидированием InP под воздействием вводимого через газовую фазу $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (см. рис. 6а), после 20 минут травления наблюдается практически полное исчезновение кислорода и серы, заметное увеличение содержания фосфора, но при этом количество висмута остаётся достаточно большим, что во многом определяется постоянным пополнением концентрации хемостимулятора-модификатора из бесконечного источника при отсутствии испарения висмутсодержащих фрагментов, в отличие от серусодержащих. Для пленок, выращенных термическим оксидированием ГС $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$ (см. рис. 6б), после 25 минут травления наблюдается заметное увеличение содержания фосфора, практически полное исчезновение висмута, свидетельствующее о его расходовании без восполнения в случае конеч-

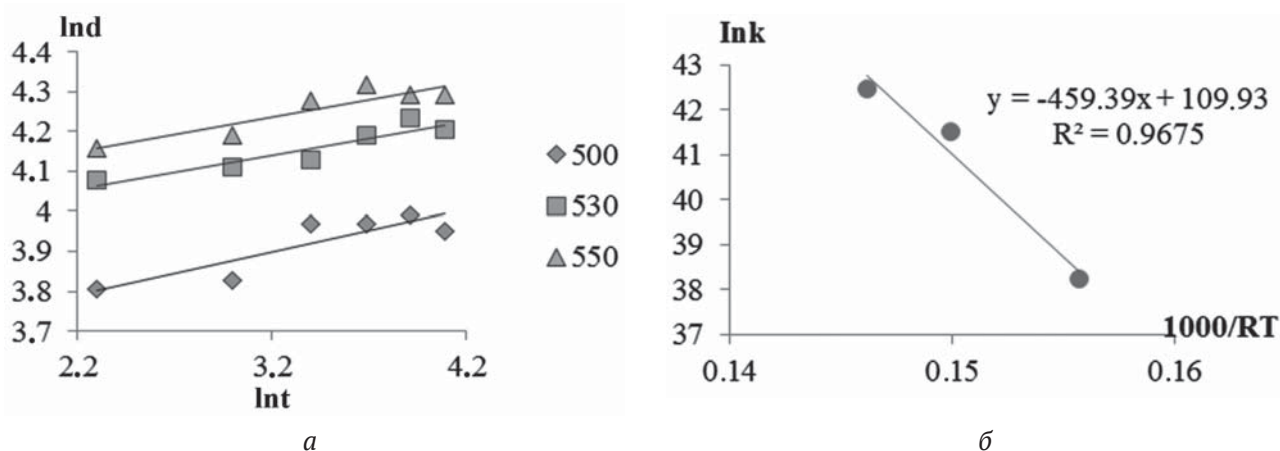


Рис. 5. Кинетические изотермы (в двойных логарифмических координатах) термооксидирования ГС $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$ (а) и аррениусовская зависимость усредненной константы скорости процесса $\ln k_{\text{cp}} = f(10^3/RT)$ (б)

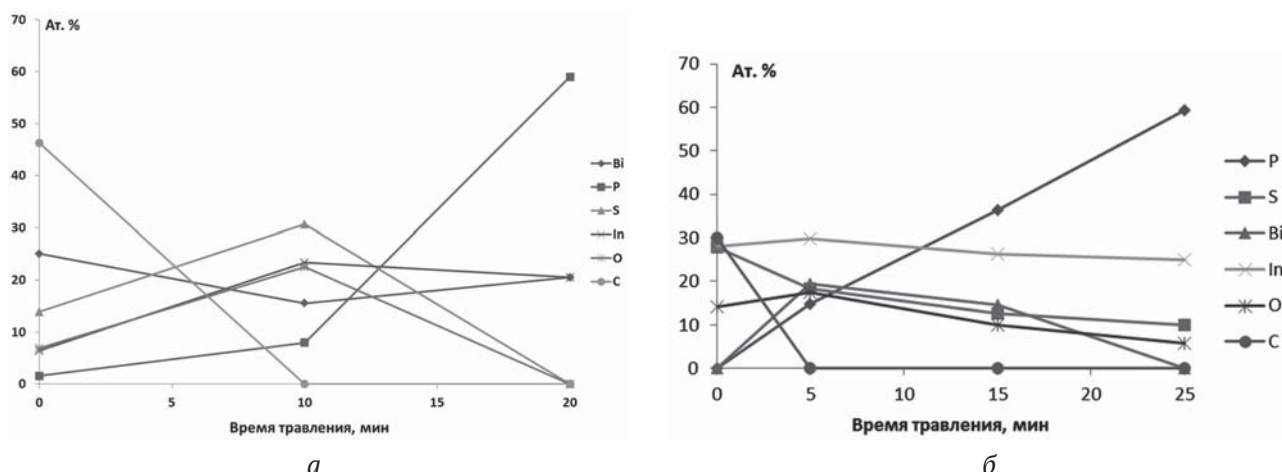


Рис. 6. Оже-профили распределения элементов в образце, синтезированном в процессе термооксидирования InP под воздействием вводимого через газовую фазу $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (режим оксидирования 500 °C, 60 мин) (а) и в ГС $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$ (режим оксидирования 525 °C, 60 мин) (б)

ного источника хемостимулятора-модификатора, а количество серы и кислорода составляет ~ 10 и 6 ат. % соответственно. Сходство профилей распределения кислорода и серы (см. рис. 6а и 6б) свидетельствует о том, что индий и фосфор подложки могут координироваться не только кислородом, но и серой. Возможность такой координации для процессов термооксидирования InP с нанесенными слоями сульфидов, транзит серы, аналогично транзиту кислорода, была доказана нами в [12]. Таким образом, несмотря на малый хемостимулирующий эффект, обусловленный, видимо, прочностью связывания висмута с сульфатной группировкой и резким снижением его возможностей как транзитора кислорода, налицо роль $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ как модификатора, поскольку выращенные обоими рассмотренными способами пленки обладают полупроводниковыми свойствами ($\rho \sim 10^6$ Ом·см) в отличие от собственного оксида на InP, характеризующегося омической проводимостью [12, 21].

Из всего вышеизложенного следует, что физико-химическая природа хемостимулятора, его способность к транзитному взаимодействию и возобновляемости оксидных форм играет главенствующую роль. С этой точки зрения как SnO_2 , так и $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, являясь модификаторами состава и свойств пленок, практически или не оказывают хемостимулирующего действия, или оно, хотя и заметно, но не сильно значимо. Величина ускорения процесса по сравнению с собственным оксидированием даже не достигает 2 раз.

С точки зрения достижения значительного хемостимулирующего эффекта при одновременном модифицировании состава и свойств синтезированных пленок эффективно использование

комбинаций оксидов с возможностью синергизма их воздействия. Для экспериментальной проверки этого положения была выбрана композиция 40 % Co_3O_4 + 60 % MnO_2 , которую магнетронно (см. Эксперимент) наносили на поверхность InP. По своему качественному составу напыленный слой соответствовал заданному (РФА, рис. 7).

Рис. 8 иллюстрирует ход изотерм оксидирования гетероструктур (40 % Co_3O_4 + 60 % MnO_2)/InP в температурном интервале от 490 до 570 °C.

Результаты обработки кинетических данных процесса оксидирования гетероструктур (40 % Co_3O_4 + 60 % MnO_2)/InP с использованием формально-кинетического уравнения [15] представлены в табл.1. Из таблицы следует, что показатель n_{cp} равен 0.27, а ЭЭА составляет 50 кДж/моль, что значительно меньше ЭЭА «эталонных» систем ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$ – 103 кДж/моль, MnO_2/InP – 180 кДж/моль, собственное оксидирование InP – 170 кДж/моль), то есть определяющая твердофазная стадия лимитирована диффузией в твердой фазе, но механизм воздействия выбранного сложного хемостимулятора приближается к каталитическому и близок к таковому для ГС $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$ [12].

Толщины формирующихся оксидных пленок оказались значительно больше ожидаемых в предположении независимого параллельного воздействия Co_3O_4 и MnO_2 на термическое оксидирование InP, что доказывает синергизм совместного воздействия хемостимуляторов нанесенной композиции.

Относительное увеличение толщины пленок по сравнению с собственным оксидом на фосфиде индия для гетероструктур MnO_2/InP , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$ и (40 % Co_3O_4 + 60 % MnO_2)/InP, рассчи-

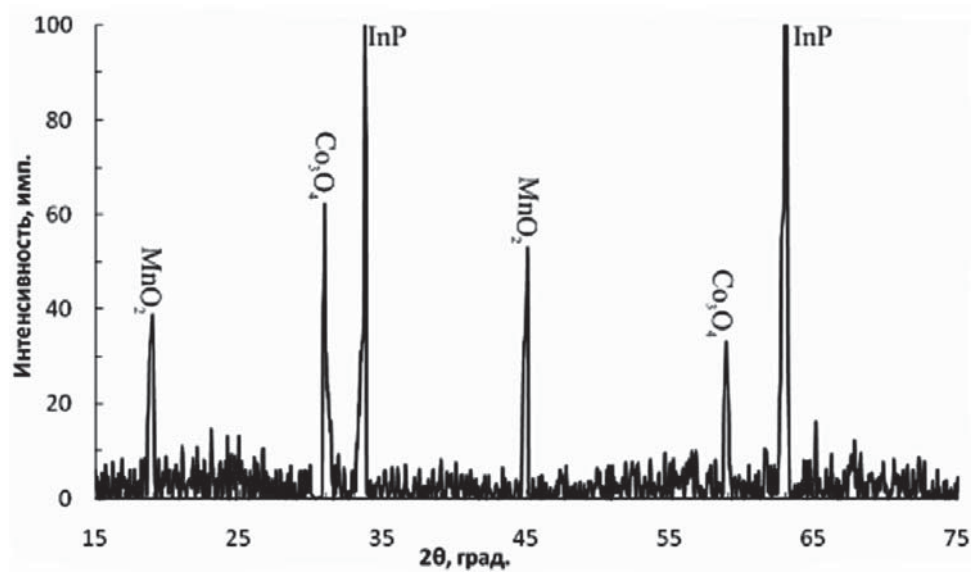


Рис. 7. Дифрактограмма неоксидированной гетероструктуры (40 % Co_3O_4 +60 % MnO_2)/InP

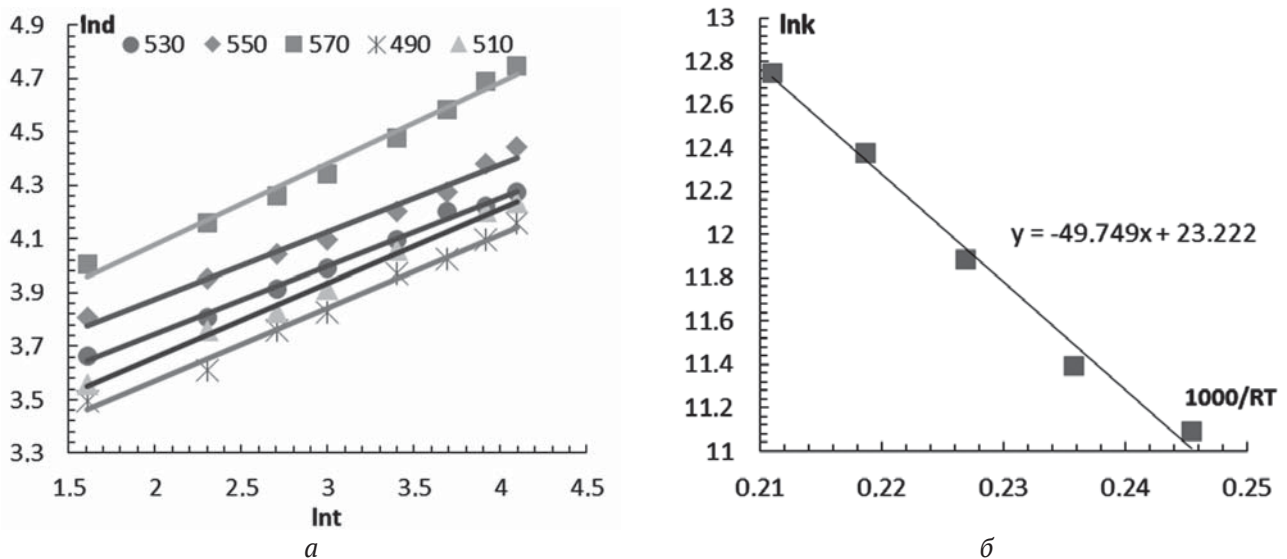


Рис. 8. Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур (40 % Co_3O_4 +60 % MnO_2)/InP в интервале температур 490-570 °C (а) и аррениусовская зависимость усредненной константы скорости процесса $\ln k_{cp} = f(10^3/RT)$ (б)

танное по формуле $b = \frac{\Delta d_{\text{Me}_x\text{O}_y/\text{InP}} - \Delta d_{\text{InP}}}{\Delta d_{\text{InP}}} \cdot 100 \%$,

[13] плавно возрастает к 60 минутам, его максимальное значение 70 %. В табл. 3 приведены данные, позволяющие оценить эффективность воздействия композиции по сравнению с индивидуальными оксидами.

Для гетероструктур MnO_2/InP характерно максимальное значение величины относительного увеличения толщины пленок на начальном этапе процесса, в первые 10 минут. Для гетероструктур $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$ максимум относительного прироста толщины пленок отмечается при 30 мину-

тах. Необходимо подчеркнуть, что именно при транзитном механизме хемостимулированного оксидирования $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ значения относительного прироста толщины пленок, проходя через максимум, снижаются на развитом этапе процесса. Относительное увеличение толщины пленок при термооксидировании гетероструктур (40 % Co_3O_4 +60 % MnO_2)/InP имеет иную динамику, что, кроме низкого значения ЭЭА, позволяет говорить о большом вкладе каталитической составляющей в транзит, то есть о транзитно-каталитическом механизме процесса.

Согласно данным РФА пленки, сформированные оксидированием гетероструктур (40 %

Таблица 3. Относительное увеличение толщины оксидных пленок при термооксидировании гетероструктур MnO_2/InP , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$ и $(40\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 60\% \text{MnO}_2)/\text{InP}$ в сравнении с собственным оксидированием InP

Гетероструктура	T, °C	Относительное увеличение толщины оксидных пленок в зависимости от времени оксидирования, %					
		10, мин	20, мин	30, мин	40, мин	50, мин	60, мин
MnO_2/InP	530	67	60	56	25	17	11
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$		37	42	61	50	47	30
$(40\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 60\% \text{MnO}_2)/\text{InP}$		50	25	31	43	56	70

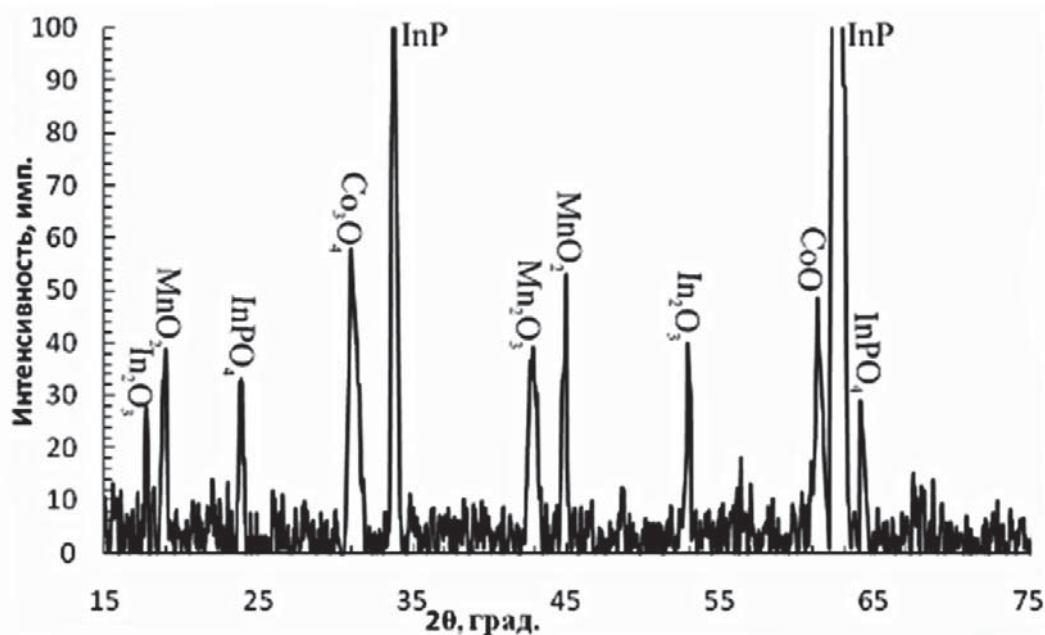
$\text{Co}_3\text{O}_4 + 60\% \text{MnO}_2)/\text{InP}$, содержат оксиды кобальта Co_3O_4 и CoO , оксиды марганца в различных степенях окисления (MnO_2 ; Mn_2O_3), In_2O_3 и InPO_4 (рис. 9).

Из этих данных следует, что, помимо хемостимулирования, отражающегося в возрастании темпа формирования пленок (см. табл. 3), изменением их состава по сравнению с собственными, осуществлена модификация. Таким модифицированием, во-первых, достигнуто, по данным спектральной эллипсометрии, очень низкое содержание неокисленного индия в пленках $\sim 0.5\%$, при этом объемная доля включений неокисленного индия в них не превышает 1% . Это означает, что собственные пленки на InP , обладающие омической проводимостью, заменяются полупроводниковыми, что согласуется с ранее полученными нами данными [15]. Во-вторых, имеется возможность, изменяя состав композиции нанесенных оксидов и учитывая синергизм их совместного воздействия, управлять

вкладом каталитической составляющей в механизм процесса и тонко регулировать свойства полупроводниковых пленок, что необходимо, например, для целевой настройки их сенсорного отклика [22]. В-третьих, дополнительное введение в такую систему анионообразователя-модификатора связанного с эффективным хемостимулятором (например, фосфаты марганца или кобальта, или и те, и другие), обеспечит, как показано нами в [14], переход к качественным диэлектрическим пленкам, отличающимся высокой скоростью роста и приемлемой, достаточно гладкой, морфологией поверхности.

4. Заключение

Таким образом, в данной работе установлена основополагающая роль физико-химической природы хемостимулятора, его способности к транзитному взаимодействию и возобновляемости оксидных форм в процессе термооксидирования InP . Введение в термические оксидные

**Рис. 9.** Дифрактограмма гетероструктуры $(40\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 60\% \text{MnO}_2)/\text{InP}$ после термооксидирования в режиме $530\text{ }^\circ\text{C}$, 60 минут

пленки модифицирующих фосфатных группировок из AlPO_4 , совместно с нанесением на поверхность SnO_2 или без этого приводит к сопротивлению пленок, аналогичному таковому для оксидирования ГС SnO_2/InP , без дополнительного введения фосфатов. Сложный хемостимулятор-модификатор $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, будучи введенным в процессе оксидирования как через газовую фазу, так и на поверхность InP , являясь модификатором состава и свойств пленок, не оказывает значимого хемостимулирующего действия, что объясняется ограниченными возможностями катионообразователя как транзистора. Наиболее эффективен из исследованных сложный хемостимулятор состава 40 % Co_3O_4 +60 % MnO_2 , нанесенный на поверхность InP , обуславливающий ускоренное по сравнению с собственным оксидированием формирование пленок по транзитно-каталитическому механизму, входящий в состав синтезированных пленок и способный к целенаправленной модификации их свойств варьированием содержания компонентов в нем.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00354а.

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

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

- Lutz J., Schlangenotto H., Scheuermann U., De Doncker R. *Semiconductor Power Devices. Physics, Characteristics, Reliability*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2018. 714 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-70917-8>
- Mikhailova M. P., Moiseev K. D., Yakovlev Y. P. Discovery of III–V semiconductors: Physical properties and application semiconductors. *Semiconductors*. 2019;53(3): 273–290. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782619030126>
- Сычикова Я. А. *Наноразмерные структуры на поверхности фосфида индия*. LAP Lambert Academic Publishing; 2014. 127 с.
- Чистохин И. Б., Журавлев К. С. СВЧ-фотодетекторы для аналоговой оптоволоконной связи. *Успехи прикладной физики*. 2015;3(1): 85–94. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=22968188>
- Arbiol J., Xiong Q. *Semiconductor Nanowires: Materials, Synthesis, Characterization and Applications*. Elsevier Ltd; 2015. 554 p.
- Eichler H. J., Eichler J., Lux O. *Semiconductor lasers*. In: *Lasers. Springer Series in Optical Sciences*. Vol 220. Springer, Cham.; 2018. p. 165–203. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-99895-4_10
- Kabanov V. F., Pereverzev Y. E., Hassoon O. A., Glukhovskoy E. G. Study properties of monolayers with quantum dots of semiconductors A_2B_6 and A_3B_5 . *Materials Today: Proceedings*. 2018;5(5): 13735–13738. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.012>
- Николаев Ю. А., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Теруков Е. И. Фоточувствительность гетеропереходов, полученных термическим окислением InP . *Письма в ЖТФ*. 2007;33(7): 87–94. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/11872>
- Punkkinen M. P. J., Laukkanen P., Leng J., Kuzmin M., Tuominen M., Tuominen V., Dahl J., Pessa M., Guina M., Kokko K., Sadowski J., Johansson B., Väyrynen I. J., Vitos L. Oxidized In-containing III–V(100) surfaces: formation of crystalline oxide films and semiconductor-oxide interfaces. *Physical Review B*. 2011;83: 195329. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195329>
- Nelson A., Geib K., Wilmsen W. C. Composition and structure of thermal oxides of indium phosphide. *Journal of Applied Physics*. 1983;54(7): 4134–4140. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.332547>
- Томина Е. В., Миттова И. Я., Сладкопечев Б. В., Кострюков В. Ф., Самсонов А. А., Третьяков Н. Н. Термическое оксидирование как способ создания наноразмерных функциональных пленок на полупроводниках $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$: хемостимулирующее воздействие оксидов металлов: обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(2): 184–203. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/522>
- Миттова И. Я. Влияние физико-химической природы хемостимулятора, способа и метода его введения в систему на механизм термооксидирования GaAs и InP. *Неорганические материалы*. 2014;50(9): 948–955. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0002337X14090097>
- Сладкопечев Б. В., Лапенко А. А., Самсонов А. А., Томина Е. В., Миттова И. Я. Транзитное и каталитическое окисление полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ с нанесенными наноразмерными слоями оксидов кобальта и ванадия различной толщины. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010;12(3): 268–275. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/1124/1206>
- Миттова И. Я., Сладкопечев Б. В., Самсонов А. А., Томина Е. В., Андреев С. Ю., Костенко П. В. Синтез и свойства наноразмерных пленок, сформированных термооксидированием MnO_2/InP под воздействием $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. *Неорганические мате-*

риалы. 2019;55(9): 969–974. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0002337X19090070>

15. Третьяков Н. Н., Миттова И. Я., Сладкопечев Б. В., Самсонов А. А., Андреев С. Ю. Влияние магнетронно напыленного слоя MnO_2 на кинетику термоокисления InP, состав и морфологию синтезированных пленок. *Неорганические материалы*. 2017;53(1): 41–48. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010171>

16. Mittova I. Ya., Kostyukov V. F., Ilyasova N. A., Sladkoptsev B. V., Samsonov A. A. Modification of nanoscale thermal oxide films formed on indium phosphide under the influence of tin dioxide. *Nano-systems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020;11(1): 110–116. DOI: <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-1-110-116>

17. Третьяков Ю. Д. *Неорганическая химия*. М.: Академия; 2007. 352 с.

18. Миттова И. Я., Лаврушина С. С., Лопатин С. И., Пиняева О. А., Тибилова Е. К., Термоокисление GaAs с участием сульфата титанила. *Журнал неорганической химии*. 2005;50(5): 759–762.

19. *Атлас ИК спектров ортофосфатов*. М.: Наука; 1985. 235 с.

20. Hollinger G., Hughes G., Himpel F. J., Jordan J. L., Morar J. F. Early stages in the formation of the oxide-InP (100) interface. *Surface Science*. 1986;168: 617–625. DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(86\)90892-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(86)90892-7)

21. Wilmsen C. W., Kee R. W. The improvement of grown oxides for the surface protection of A^{III}B^V compounds. *Thin Solid Films*. 1978;51(1): 93–98. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(78\)90217-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(78)90217-1)

22. Кострюков В. Ф., Миттова И. Я., Сладкопечев Б. В., Паршина А. С., Балашева Д. С. Роль $BiPO_4$ вводимого через газовую фазу, в процессе создания тонких пленок на поверхности InP. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(2): 215–224. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/759>

Информация об авторах

Миттова Ирина Яковлевна, д. х. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: imittova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6919-1683>.

Сладкопечев Борис Владимирович, к. х. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0372-1941>.

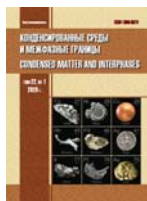
Илясова Наталья Алексеевна, магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ilyasova_1997@mail.ru.

Томина Елена Викторовна, д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>.

Донцов Алексей Игоревич, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, доцент кафедры физики, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dontalex@mail.ru. ORCID iD 0000-0002- 3645-1626.

Тарасова Ольга Сергеевна, магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tarasova_os96@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-1619-8755.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2852>

Поступила в редакцию 10.04.2020

Принята к публикации 15.05.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 544.723.23

Сорбенты на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов

© 2020 Ю. С. Перегудов, Р. Мэжри, Е. М. Горбунова, С. И. Нифталиев✉

Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр. Революции, 19, Воронеж 394036, Российская Федерация

Аннотация

Получены сорбенты на основе природного материала глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов с разных поверхностей. Глауконит относится к алюмосиликатным минералам и широко используется для очистки воды и почвы от различных загрязнителей. Классификация позволила отобрать фракцию глауконита с размером частиц 0.045–0.1 мм, которая наиболее эффективна при сорбции нефтепродуктов. Для этого проводилась термическая активация и модифицирование сорбента органическими соединениями. Термообработка образцов глауконита осуществлялась при температурах 100, 600 и 1000 °С. Для придания ему гидрофобных свойств модифицировали стеариновой кислотой.

При контакте сорбентов с водой (продолжительность 92 часа) установлено, что при массовой доле стеариновой кислоты 5 масс. % наблюдаются наименьшие потери массы у всех трех образцов. Краевой угол смачивания для сорбентов больше 90°, что привело к изменению состояния его поверхности. Полученные образцы не смачиваются водой и могут долгое время находиться на ее поверхности. Взаимодействие нефти и гидрофобного сорбента показало, что через семь минут частицы сорбента проникают в нефть, которая также имеет гидрофобную поверхность и может сорбировать на ней поверхностно-активное вещество, нанесенное на сорбент, что свидетельствует о сродстве стеариновой кислоты к нефти. Гранулированный сорбент, термически активированный при температуре 1000 °С и модифицированный целлюлозосодержащим компонентом, в течение 2 минут сорбировал нефть. Использование данного модификатора увеличило пористость сорбента, что и повлияло на скорость сорбции.

Ключевые слова: глауконит, методы модификации сорбента, гидрофобность, очистка от разливов нефти.

Для цитирования: Перегудов Ю. С., Мэжри Р., Горбунова Е. М., Нифталиев С. И. Сорбенты на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(2): 257–265. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2852>.

1. Введение

Добыча, транспортировка и переработка нефти часто сопровождается аварийными ситуациями. Для ликвидации разливов нефтепродуктов на воде или почве используют природные сорбенты (минеральные и органические), отходы различных производств и их композицию [1–4].

Сорбент на основе опилок был обработан этанолом, гидроксидом натрия и соляной кислотой с целью повышения эффективности поглощения нефти. Показано, что обработанные опилки имеют более высокую сорбционную емкость, даже после 90 минут сорбции с четырехкратной повторяемостью [5].

✉ Нифталиев Сабухи Ильич, e-mail: sabukhi@gmail.com

Проведена оценка и сравнение эффективности смачивания и сорбции масла натуральными волокнами (из капка, рогозы, хлопка), которые обладают естественной гидрофобностью и олеофильностью. Вода на поверхности волокон образует краевые углы смачивания между 120° и 145°. Капля масла быстро впитывалась поверхностью волокон в течение нескольких секунд. Капоковое волокно имеет самую высокую сорбционную и удерживающую способность нефти по сравнению с другими образцами [6].

Для сорбции нефти получены искусственные органические сорбенты на основе глицерина пропоксилата методом объемной полимеризации с различным количеством сшивающего



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

агента. Синтезированные гели использовались в качестве абсорбентов для различных органических растворителей, нефти и масел [7].

На основе капокового волокна с наноигловым покрытием ZnO был получен сорбент с высокими гидрофобными и олеофильными свойствами для разделения водонефтяных смесей и водомасляных эмульсий. Для этого использовался одноэтапный гидротермальный метод с последующим гидрофобным модифицированием додекантиолом [8].

Включением измельченной рисовой соломы в полиуретановую матрицу был получен эффективный сорбент с высокой сорбцией масла. Скорость поглощения нефти быстро протекала в первые 15–30 мин, затем замедлялась, полное насыщение сорбента наблюдалось через 2 ч [9].

Сорбенты на основе природных минералов широко востребованы в сорбционных технологиях, например, образцы с высокой мезопористостью (оксиды кремния, алюминия, циркония, углеродные материалы, алюмосиликаты) рекомендуются для ликвидации разливов нефти на суше [10]. В материалах с порами такого размера (2–50 нм) происходит капиллярная конденсация.

Хорошие результаты по сорбции нефтепродуктов характерны для диатомитов, сепиолита и цеолитов, полученных из золы. Механизм адсорбции нефтяных веществ на пористой поверхности таких минералов является капиллярным, связан с заполнением имеющихся пор и образованием слоя нефтепродуктов на внешней поверхности частиц адсорбента. Нефтяные вещества не могут проникать в узкие микропоры минерала, отмечена зависимость между вязкостью и плотностью масла – вязкие и густые масла адсорбировались одним и тем же материалом в больших количествах, чем легкие масла.

Гидрофобные кремнеземные аэрогели, цеолиты, органоглины и другие природные минералы показали высокую абсорбцию масла [11].

Модификация кремнеземистой глины обеспечивает увеличение гидрофобности, удельной поверхности и пористости сорбента, а также повышает его способность к поглощению нефти. Установлено, что модифицированная силикатная глина является высокоэффективным сорбентом по отношению к эмульгированным нефтепродуктам. Определены оптимальные параметры сорбции, позволяющие достичь степени очистки нефтесодержащих сточных вод более чем на 99 % [12].

Представляет интерес группа сорбентов на основе целлюлозосодержащих материалов

[13–15]. Предложен новый физико-химический способ получения сорбента на основе целлюлозы, включающий вспенивание, плазменную обработку и модификацию гидрофобным агентом [15].

На основе наноцеллюлозы получают аэрогели, которые сочетают такие свойства, как высокая пористость, большая площадь поверхности и низкая плотность, высокая сорбция, биоразлагаемость и легкость модификации поверхности [16].

Сорбент в виде гидрофобного наноструктурированного аэрогеля получали на основе хлопковой целлюлозы, который обладал высокой нефтепоглощающей и удерживающей способностью, отличной селективностью по отношению к нефти и воде, хорошей механической прочностью и способностью к рециркуляции [17].

Используя биологическую делигнификацию, целлюлозу экстрагировали из сырой рисовой шелухи и ацетилювали для придания гидрофобности. Полученные сорбенты показали высокую скорость поглощения нефти, а насыщающая способность была достигнута после 5 минут контакта с нефтью [18].

Нанофибриллирование и гидрофобная модификация отработанных целлюлозных волокон позволяет получить нановолокнистые губки со сверхнизкой плотностью и высокой пористостью. Они демонстрируют отличные абсорбционные характеристики для различных масел и органических растворителей и могут многократно использоваться. Нановолокнистые аэрогели проявляли селективность в поглощении судового дизельного топлива из водонефтяной смеси [19].

В качестве потенциальных нефтяных сорбентов могут быть использованы и гидрофобные губчатые материалы, в частности меламиновые губки [20, 21, 22]. Фторированный каолин применялся для перевода губки из гидрофильного состояния в гидрофобное, что повышает адсорбционную способность к различным маслам и органическим растворителям [20]. Получение гидрофобных губок на основе товарной меламиновой губки также возможно за счет адсорбции наночастиц кремнезема и силанизации покрытия [21] или путем N-ацилирования производными жирных кислот [22].

Представляется актуальным использовать в качестве сорбента нефтепродуктов распространенный природный экологичный алюмосиликат – глауконит. Важным его свойством является возможность улучшения сорбционных свойств

путем применения различных методов активации и модифицирования.

Практически все сорбенты на основе природных минералов гидрофильны, поэтому для уменьшения водопоглощения и смачиваемости поверхности минеральных сорбентов их модифицируют гидрофобными агентами [23, 24, 25].

Гидрофобная модификация пены альгината натрия была получена с помощью простой сушки вымораживанием и последующим поперечным сшиванием ионами циркония. Они показали отличную адсорбционную способность для различных масел и органических растворителей [26].

При обработке алюмосиликатного минерала вермикулита гидрофобным агентом получен сорбент с высокими показателями по водостойкости и длительным нахождением на водной поверхности. Имобилизация бактериальных клеток нефтедеструкторов рода *Pseudomonas* на поверхности гидрофобного сорбента позволяет интенсифицировать метаболические процессы и достигать высокой степени очистки воды от нефтепродуктов [27].

Для сорбции нефти используют различные формы сорбентов – порошкообразные, гранулированные, брикетированные, волокнистые, полотна и т. д. [28–32]. Одни виды сорбентов удобнее использовать для сбора нефти с водной поверхности, другие с твердой поверхности, третьи для очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты. Эти сорбенты должны различаться по своим эксплуатационным характеристикам.

Сорбентные боновые заграждения используются для сдерживания растекания и минимизации воздействия разливов нефти [33].

Рассмотренные технологии и используемые материалы для создания сорбентов нефти и нефтепродуктов в некоторых случаях дороги, иногда используются экологически небезопасные вещества. Многие предлагаемые сорбенты горючи и требуют определенных условий хранения. Остается актуальной задачей разработка недорогих, эффективных и экологически безопасных сорбирующих материалов для нефти и ее производных. Решение этой задачи может быть осуществлено за счет использования природных алюмосиликатных минеральных материалов.

Целью работы являлось получение порошкообразного гидрофобного и гранулированного нефтяных сорбентов на основе экологичного минерала – глауконита.

2. Экспериментальная часть

Известны химический, оксидный и фазовый состав глауконита Каринского месторождения Челябинской области [34]. Установлено, что лучшие результаты по сорбции нефтепродуктов показала фракция глауконита с размером частиц 0.045–0.1 мм. Ее и выбрали, как основу для создания нефтяных сорбентов.

Методика получения гидрофобных сорбентов заключалась в следующем. Первый образец глауконита нагревали в электропечи при 100 °С, второй и третий при 600 и 1000 °С соответственно. Время термообработки составляло 2 часа. Второй и третий образцы охлаждали до 90–100 °С. Все три сорбента переносили в лабораторный смеситель и добавляли кристаллическую стеариновую кислоту (плавится выше 69.6 °С) и перемешивали. При этом происходило покрытие частиц глауконита стеариновой кислотой. Гидрофобный агент добавляли в количестве 2, 3, 4 и 5 масс. % для определения влияния его количества на плавучесть сорбентов.

Получение гранулированных сорбентов отличалось от гидрофобных тем, что вместо стеариновой кислоты в них добавляли 5 масс. % целлюлозосодержащего компонента при температуре 25 °С и перемешивали в смесителе. Затем к полученным сорбентам добавляли немного дистиллированной воды и тщательно перемешивали. Смесь продавливали через фильеру с диаметром отверстий 3 мм. Полученные гранулы длиной 0.5–1.0 мм сушили на воздухе в течение 24 часов.

Методика по определению плавучести сорбентов заключалась в следующем. Навеску сорбента весом 3 г помещали в стакан объемом 50 мл, который был заполнен наполовину водой. Время контакта сорбента с водой составило: 1 серия – 6 часов; 2 серия – 12 часов; 3 серия – 24 часа; 4 серия – 36 часов; 5 серия – 48 часов; 6 серия – 92 часа. По истечении данного времени сорбент, оставшийся на плаву, удаляли, высушивали до постоянной массы и по разнице весов определяли количество утонувшего сорбента.

Нефтепоглощение (A , %) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{P_T - P_0}{P_0} \times 100 \%,$$

где P_T – вес сорбента после погружения в нефть, г;
 P_0 – первоначальный вес сорбента, г.

3. Результаты и обсуждение

Результаты исследования плавучести полученных гидрофобных сорбентов через 92 часа контакта с водой представлены на рис. 1.

Увеличение доли гидрофобного агента способствует возрастанию плавучести сорбентов в следующем ряду: глауконит при 100 °С < глауконит, термически активированный при 1000 °С < глауконит, обработанный при температуре 600 °С. При массовой доле гидрофобного агента 5 % наблюдаются наименьшие потери массы у всех трех гидрофобных сорбентов, но для сорбента, термически активированного при 600 °С, этот показатель лучший.

С использованием программы Statistica Neural Networks был построен трехмерный график зависимости плавучести сорбентов на основе глауконита от массовой доли гидрофобизатора и температуры (рис. 2).

Видно, что при возрастании массовой доли стеариновой кислоты от 2 до 5 % плавучесть увеличивается. Температура активации глауконита не сильно влияет на плавучесть. При добавлении к глаукониту стеариновой кислоты в количестве более 4 % во всем интервале температур обжига можно получить сорбент с плавучестью более 90 %.

Для определения гидрофобности были выбраны сорбенты, модифицированные 5 масс. % стеариновой кислотой с максимальной плавучестью. При нанесении капли воды на поверхность полученных сорбентов жидкость не растекается по поверхности и сохраняет форму капли (рис. 3).

Краевой угол смачивания представляет собой характеристику способности воды смачи-

вать твердую поверхность. Поверхность сорбента, на которой вода образует тупой краевой угол, является гидрофобной, и вода на такой поверхности находится в виде шариков. Как видно из приведенных фотографий, краевой угол смачивания для всех сорбентов больше 90°. Это предотвращает взаимодействие молекул воды с поверхностью сорбента. Изменение состояния поверхности за счет модифицирования гидрофобным агентом придает новые свойства сорбентам: несмачиваемость водой, возможность долгое время находиться на поверхности воды и изменение механизма взаимодействия с нефтью по сравнению с исходным минералом.

Первым этапом исследования были испытания по взаимодействию нефти с поверхностью сорбентов. На рис. 4 представлены фотографии взаимодействия гидрофобного сорбента с нефтью на твердой поверхности (на примере глауконита, обработанного при температуре 1000 °С).

На стеклянные пластинки помещали гидрофобные порошкообразные сорбенты и на них наносили каплю нефти, которая не растекалась по сравнению с исходным минералом. Через 2 мин форма капли нефти изменилась, она стала плоской, а через 7 мин превратилась в пленку, содержащую гидрофобный сорбент. Частицы нефти также имеют гидрофобную поверхность и могут сорбировать на ней поверхностно-активное вещество, нанесенное на сорбент. Это свидетельствует о сродстве стеариновой кислоты к нефти.

Проведены испытания полученных сорбентов на поглощение нефти и нефтепродуктов с твердой поверхности. Сорбционная емкость по-

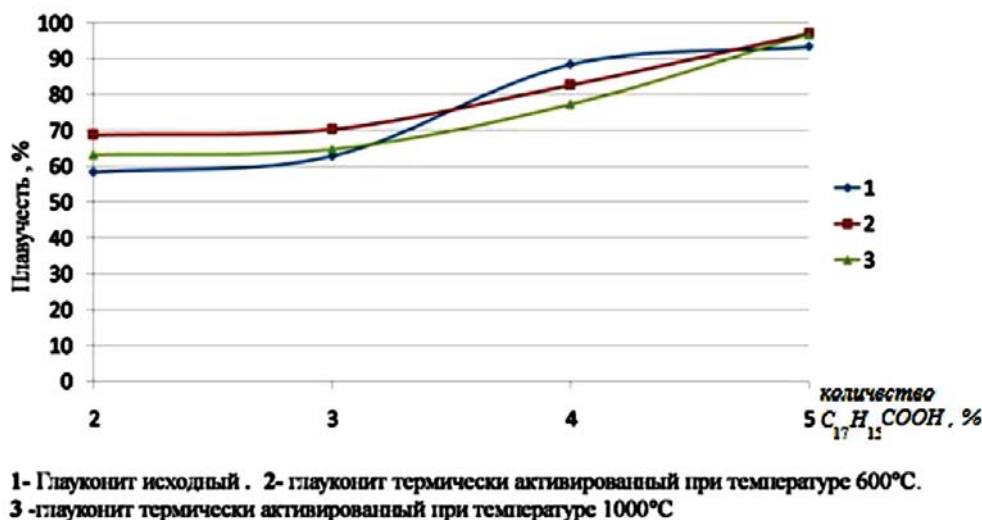


Рис. 1. Плавучесть сорбентов на основе глауконита в зависимости от массовой доли гидрофобизатора

рошкообразных сорбентов после гидрофобизации снижается в среднем на 40 % из-за изменения состояния поверхности глауконита. Поры сорбента закрыты слоем гидрофобизатора, что и приводит к уменьшению сорбции (рис. 5).

Результаты сорбции нефти и нефтепродуктов гранулированными сорбентами представлены на рис. 6.

Согласно приведенным диаграммам, модифицирование сорбентов на основе глауконита целлюлозосодержащим компонентом увеличивает их сорбционную емкость. Для исходного глауконита сорбционная емкость по нефти и нефтепродуктам увеличивается в 1.2 – 1.3 раза, глауконита, термически активированного при температуре 1000 °С, в 1.3 – 1.5 раза, а глауконита, обработанного при температуре 600 °С, в 1.0–1.2 раза. Лучшие показатели сорбции по нефти и нефтепродуктов показал сорбент, термически активированный при температуре 1000 °С. Это связано с тем, что в результате активации образуется большое количество дефектов на поверхности глауконита в виде пор и трещин [34]. При модификации глауконита в эти дефекты попадает целлюлозосодержащий компонент, который поглощает и удерживает нефть и нефтепродукты в большем количестве, чем другие образцы.

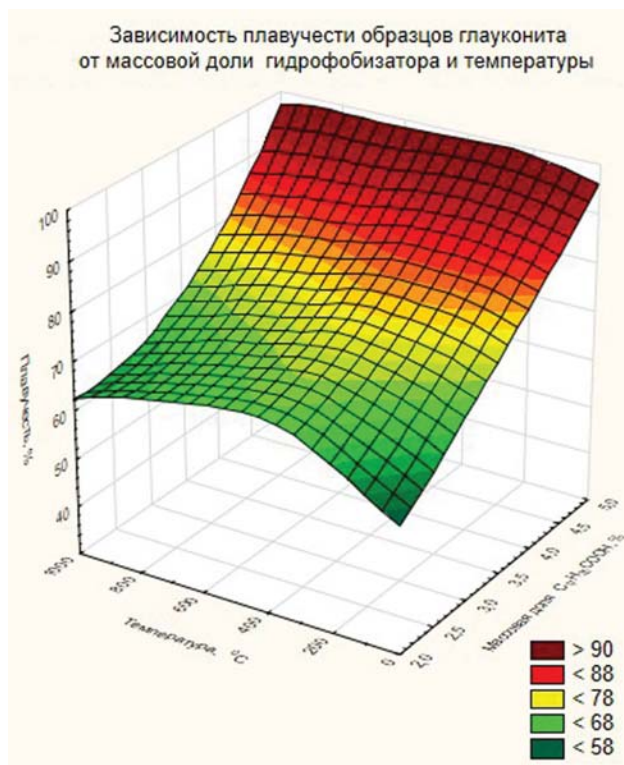


Рис. 2. Поверхность отклика выходного параметра (плавучесть) и изолинии ее сечений в зависимости от температуры и массовой доли стеариновой кислоты

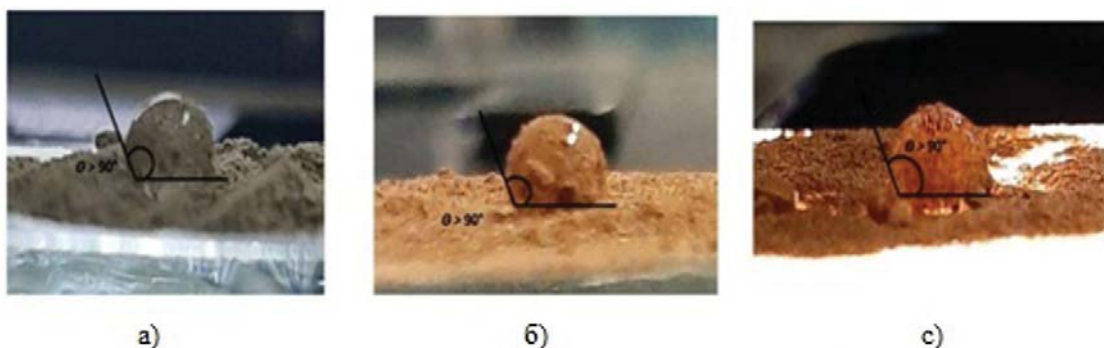


Рис. 3. Фотографии смачивания водой гидрофобной поверхности сорбентов: а) глауконит при 100°С; б) глауконит, обработанный при 600 °С; с) глауконит, обработанный при 1000 °С

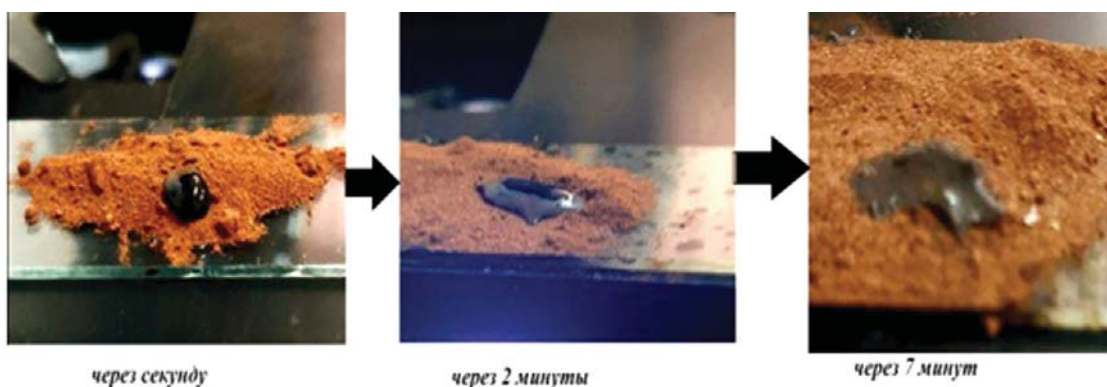


Рис. 4. Взаимодействие нефти с гидрофобным сорбентом

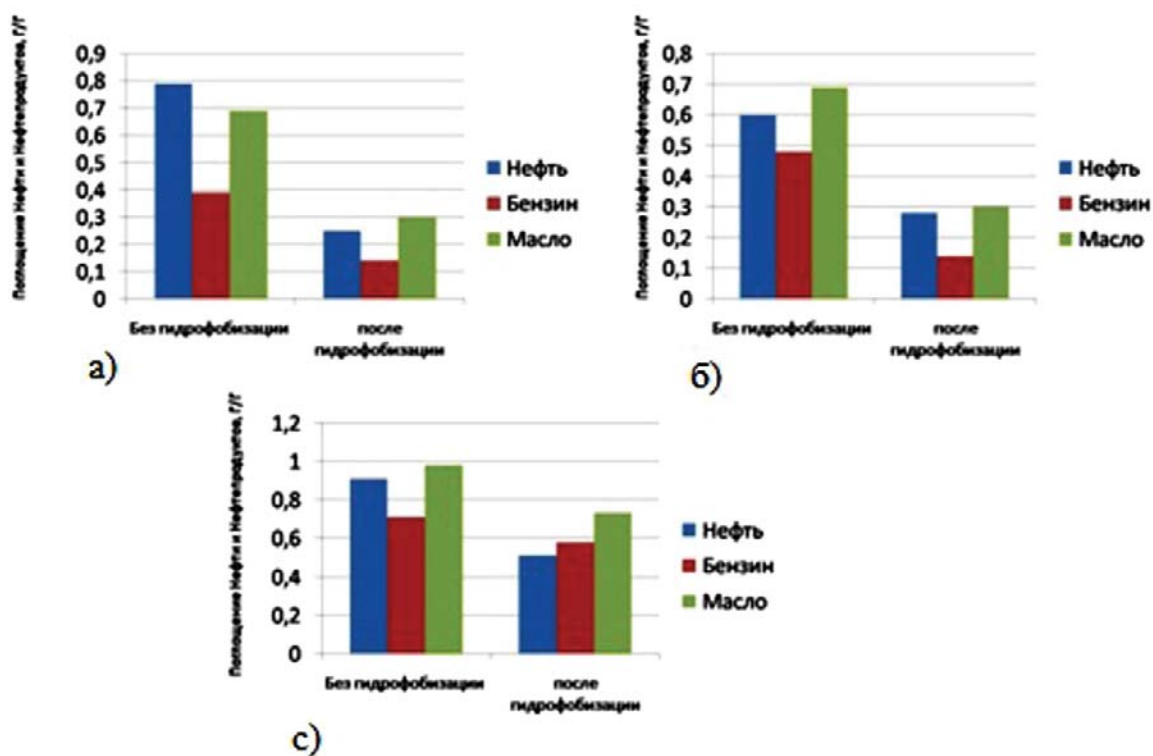


Рис. 5. Влияние гидрофобного агента на сорбционную емкость сорбентов: а) глауконит при 100 °С; б) глауконит, термически активированный при температуре 600 °С; в) глауконит, термически активированный при температуре 1000 °С

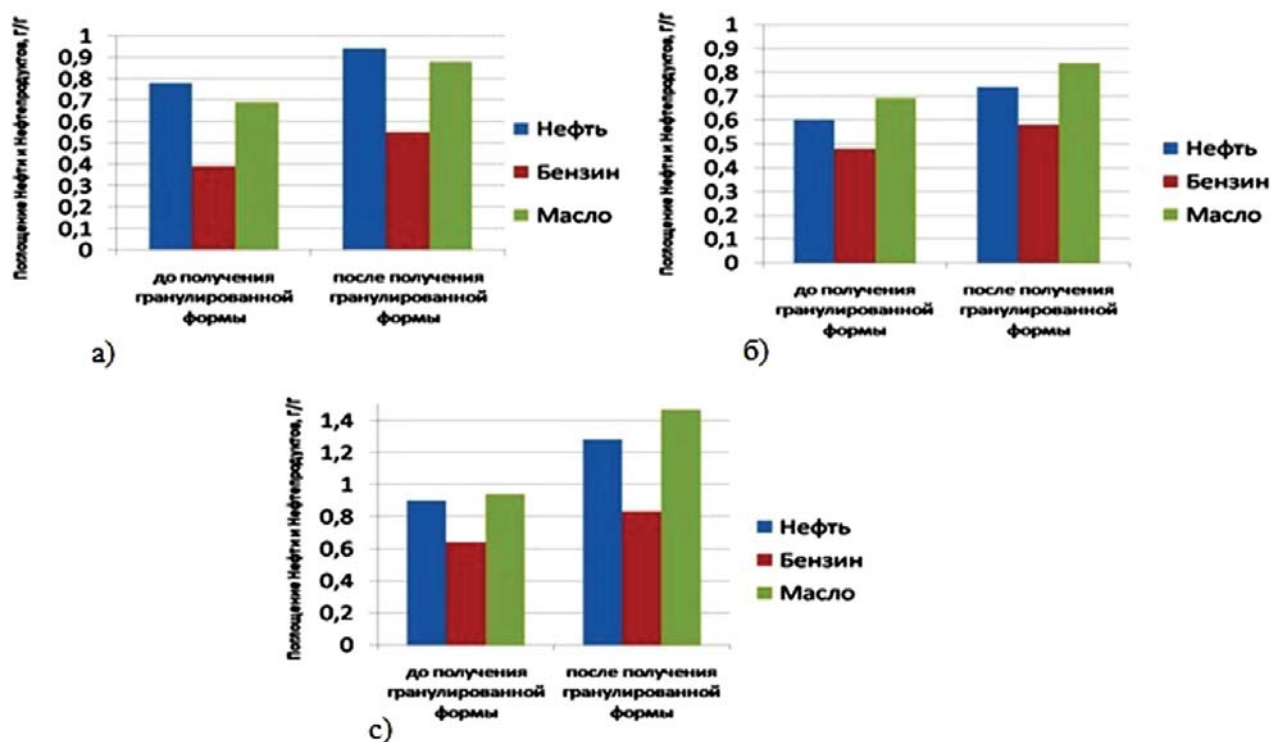


Рис. 6. Поглощение нефти и нефтепродуктов гранулированными сорбентами: а) глауконит; б) глауконит, термически активированный при температуре 600 °С; в) глауконит, обработанный при температуре 1000 °С

Определим время поглощения нефти гранулированным сорбентом, обработанным при температуре 1000 °С. После нанесения капли нефти на сорбент полное ее поглощение происходит в течение 2 минут при перемешивании (рис. 7), а для гидрофобного сорбента время взаимодействия с нефтью составляет 7 минут.

Проведенные исследования полученных сорбентов на основе глауконита (гидрофобный порошкообразный и гранулированный) показали уменьшение и увеличение сорбции нефти и нефтепродуктов на твердой поверхности соответственно. Гранулированный сорбент в 3.5 раза быстрее поглощает нефть, чем гидрофобный, что свидетельствует о разных механизмах сорбции. Модифицирование целлюлозосодержащим компонентом дало положительный эффект за счет получения более пористой структуры сорбента по сравнению с исходным глауконитом. Учитывая короткое время поглощения нефти, его можно использовать для ликвидации разливов нефти на твердых поверхностях и для очистки нефтесодержащих сточных вод.

4. Выводы

Для изготовления сорбентов нефти и нефтепродуктов использован природный экологически безопасный минерал. Гидрофобный порошкообразный сорбент на основе глауконита характеризуется невысокой сорбцией нефти и нефтепродуктов, но он может долгое время находиться на водной поверхности и обладает сродством к нефти. Данный сорбент, распределяясь в фазе нефти, агрегирует и сгущает ее, образуя плотные конгломераты. Это препятствует растеканию нефти и увеличивает ее вязкость, что будет способствовать увеличению степени из-

влечения связанной нефти. Поэтому его можно использовать для удаления нефтяных пленок с водных поверхностей.

Гранулированный глауконитовый сорбент показал свою эффективность – он в 3.5 раза быстрее поглощает нефть. Своевременное применение данного сорбента при аварийных разливах нефти и ее производных может свести к минимальному губительному воздействию на среду обитания человека.

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. Carmody O., Frost R., Xi Y., Kokot S. Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels. *Surface Science*. 2007;601: 2066–2076. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.03.004>
2. Ань К., Фазылова Д., Назирова А., Зенитова Л., Янов В. Пенополиуретан, наполненный хитозаном — сорбент для ликвидации нефтяных загрязнений. *Экология и промышленность России*. 2019;23(5): 37–41. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-5-37-41>
3. Калинина Е., Глушанкова И., Рудакова Л., Сабиров Д. Получение модифицированного сорбента на основе шламов содового производства для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности воды. *Экология и промышленность России*. 2018;22(5): 30–35. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-5-30-35>
4. Домрачева В., Трусова В., Остапчук Д. Очистка сточных вод от нефтепродуктов с использова-

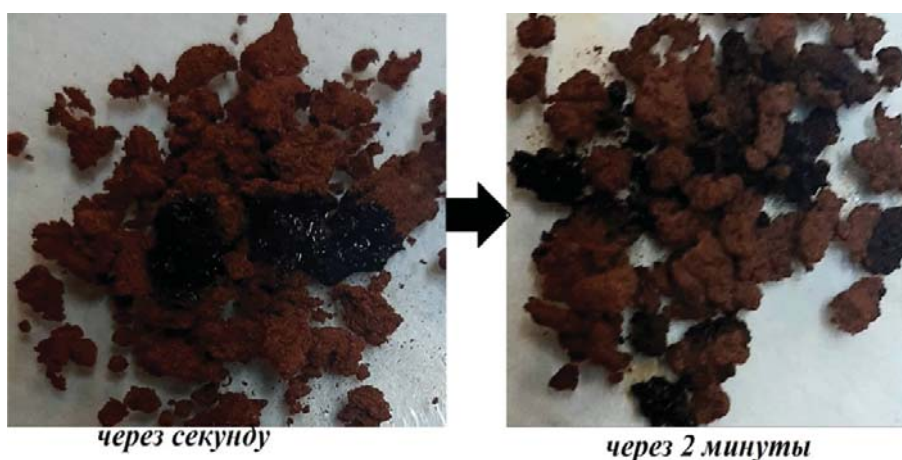


Рис. 7. Взаимодействие нефти с гранулированным сорбентом, термически активированным при температуре 1000 °С

нием углеродных сорбентов и отходов пенополимеров. *Экология и промышленность России*. 2017;21(11): 25–29. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-11-25-29>

5. Nurliyana Che Mohamed Hussein S., Hidayati Othman N., Dollah A., Nazihah Che Abdul Rahim A., Shuhadah Japperi N., Syamimi Mohd Asmawi Ramakrishnan N. Study of acid treated mixed sawdust as natural oil sorbent for oil spill. *Materials Today: Proceedings*. 2019;19(4): 1382–1389. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.156>

6. Cao S., Dong T., Xu G., Wang F. Oil spill cleanup by hydrophobic natural fibers. *Journal of Natural Fibers*. 2017;14(5): 727–735. DOI: <https://doi.org/10.1080/15440478.2016.1277820>

7. Kizil S., Bulbul Sonmez H. Oil loving hydrophobic gels made from glycerol propoxylate: Efficient and reusable sorbents for oil spill clean-up. *Journal of Environmental Management*. 2017;196: 330–339. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.016>

8. Wang J., Wang A., Wang W. Robustly superhydrophobic/superoleophilic kapok fiber with ZnO nanoneedles coating: Highly efficient separation of oil layer in water and capture of oil droplets in oil-in-water emulsions. *Industrial Crops and Products*. 2017;108: 303–311. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.06.059>

9. Hoang P. H., Hoang A. T., Chung N. H., Dien L. Q., Nguyen X. P., Pham X. D. The efficient lignocellulose-based sorbent for oil spill treatment from polyurethane and agricultural residue of Vietnam. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2018;40(3): 312–319. DOI: <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1415397>

10. Bandura L., Wozzuk A., Kołodzinska D., Franus W. Application of mineral sorbents for removal of petroleum substances: a review. *Minerals*. 2017;7(3): 37. DOI: <https://doi.org/10.3390/min7030037>

11. Adebajo M. O., Frost R. L., Klopogge J. T., Carmody O., Kokot S. Porous materials for oil spill cleanup. A review of synthesis and absorbing properties. *Journal of Porous Materials*. 2003;10(3): 159–170. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1027484117065>

12. Грачева Н. В., Желтобрюхов В. Ф., Селезнева Н. А. Сорбция эмульгированных нефтепродуктов из сточных вод модифицированной опокой. *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура*. 2019;74: 80–87. Режим доступа: http://vgasu.ru/attachments/1_74_.pdf

13. Hubbe M. A. New horizons for use of cellulose-based materials to adsorb pollutants from aqueous solutions. *Lignocellulose*. 2013;2(2): 386–411. Режим доступа: http://lignocellulose.sbu.ac.ir/Issue%2005/Ligno100_Hubbe_Cellulose-Based%20Materials%20to%20Adsorb%20Pollutants_386-411_PDF.pdf

14. Prathap A., Sureshan K. M. Organogelator-cellulose composite for practical and eco-friendly marine oil-spill recovery. *Angewandte Chemie*. 2017;129(32): 9405–9409. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201704699>

15. Zhang H., Li Y., Xu Y., Lu Z., Chen L., Huang L., Fan M. Versatile fabrication of superhydrophobic and ultralight cellulose based aerogel for oil spillage cleanup. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016;18(40): 28297–28306. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6CP04932J>

16. Liu H., Geng B., Chen Y., Wang H. Review on the aerogel-type oil sorbents derived from nanocellulose. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017;5(1): 49–66. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02301>

17. Bidgoli H., Mortazavi Y., Khodadadi A. A. A functionalized nano-structured cellulosic sorbent aerogel for oil spill cleanup: Synthesis and characterization. *Journal of Hazardous Materials*. 2019;366: 229–239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.084>

18. Wang Z., Saleem J., Barford J. P., McKay G. Preparation and characterization of modified rice husks by biological delignification and acetylation for oil spill cleanup. *Environmental Technology*. 2018;41(15): 1980–1991. DOI: <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1552725>

19. Laitinen O., Suopajärvi T., Isterberg M., Liimatainen H. Hydrophobic, superabsorbing aerogels from choline chloride-based deep eutectic solvent pretreated and silylated cellulose nanofibrils for selective oil removal. *ACS Appl. Interfaces*. 2017;9(29): 25029–25037. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaami.7b06304>

20. Wang Y., Chen A., Peng M., Tan D., Liu X., Shang C., Luo S., Peng L. Preparation and characterization of a fluorinated kaolin-modified melamine sponge as an absorbent for efficient and rapid oil/water separation. *Journal of Cleaner Production*. 2019;217: 308–316. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.253>

21. Gao H., Sun P., Zhang Y., Zeng X., Wang D., Zhang Y., Wang W. A two-step hydrophobic fabrication of melamine sponge for oil absorption and oil/water separation. *Surface and Coatings Technology*. 2018;339: 147–154. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.022>

22. Oribayo O., Pan Q., Feng X., Rempel G. L. Hydrophobic surface modification of FMSS and its application as effective sorbents for oil spill clean-ups and recovery. *AIChE Journal*. 2017;63(9): 4090–4102. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.15767>

23. Anuzyte E., Vaisis V. Natural oil sorbents modification methods for hydrophobicity improvement. *Energy Procedia*. 2018;147: 295–300. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.07.095>

24. Patowary M., Pathak K., Ananthkrishnan R. A facile preparation of superhydrophobic and oleophilic precipitated calcium carbonate sorbent powder for oil spill clean-ups from water and land surfaces. *RSC Advances*. 2015;5(97): 79852–79859. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA13847G>

25. Юдаков А. А., Ксеник Т. В., Перфильев А. В., Молчанов В. П.. Гидрофобно-модифицированные сорбенты для очистки нефтесодержащих вод. *Вестник ДВО РАН*. 2009;2: 59–63. Режим доступа: <https://socio.net.ru/d/spz:cyberleninka:1540:14725834/http://cyberleninka.ru/article/n/gidrofobno-modifitsirovannye-sorbenty-dlya-ochistki-neftesoderzhaschih-vod>

26. Wang Y., Feng Y., Yao J. Construction of hydrophobic alginate-based foams induced by zirconium ions for oil and organic solvent cleanup. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019;533: 182–189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.073>

27. Фокина Н. В. Перспективы использования сорбентов различной модификации при очистке природных сред от нефтепродуктов в условиях Кольского Севера. *Вестник МГТУ*. 2019;22(1): 101–108. DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2019-22-1-101-108>

28. Prokof'ev V. Yu., Razgovorov P. B., Zakharov O. N., Gordina N. E. Study of pore texture of sorbents based on kaolin clay. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2011;84(11): 1866–1870. DOI: <https://doi.org/10.1134/S107042721111005X>

29. Wahi R., Chuah L. A., Choong T. S. Y., Ngaini Z., Nourouzi M. M. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview. *Separation and Purification Technology*. 2013;113: 51–63. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.015>

30. Bhardwaj N., Bhaskarwar A. N. A review on sorbent devices for oil-spill control. *Environmental Pollution*. 2018;243: 1758–1771. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.141>

31. Moazed H., Viraraghavan T. Coalescence / filtration of an oil-in-water emulsion in a granular organo-clay / anthracite mixture bed. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2002;138: 253–270. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1015581011172>

32. Wei Q. F., Mather R. R., Fotheringham A. F., Yang R. D. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery. *Marine Pollution Bulletin*. 2003;46(6): 780–783. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00042-0](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00042-0)

33. Pagnucco R., Phillips M. L. Comparative effectiveness of natural by-products and synthetic sorbents in oil spill booms. *Journal of Environmental Management*. 2018;225: 10–16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.094>

34. Нифталиев С. И., Перегудов Ю. С., Мокшина Н. Я., Мэжри Р., Саранов И. А. Влияние термической активации глауконита на его влаго- и нефтеёмкость. *Экология и промышленность России*. 2019;23(7): 42–47. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-7-42-47>

Информация об авторах

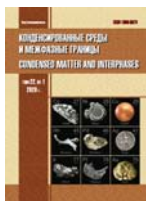
Перегудов Юрий Семенович, к. х. н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: inorganic_033@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2129-3191>.

Межри Рами, аспирант кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: mezhrri@inbox.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4165-687X>.

Горбунова Елена Михайловна, к. х. н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: lobanova8686@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3550-0115>.

Нифталиев Сабухи Ильич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sabukhi@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7887-3061>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2853>

Поступила в редакцию 27.01.2020

Принята к публикации 15.04.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 541.138

Кинетика выделения атомарного водорода и водородопроницаемость сплавов Ag-Pd в щелочной среде

© 2020 Н. Д. Родина, Н. Б. Морозова✉, А. В. Введенский

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

Аннотация

Гомогенные сплавы системы Ag-Pd являются эффективными катализаторами катодной реакции выделения водорода. Они обладают высокой механической прочностью и, в меньшей степени в сравнении с металлическим палладием, подвергается водородному охрупчиванию. Целью работы было установление кинетики выделения водорода на палладии и его гомогенных сплавах с серебром в щелочной водной среде, а также исследование их водородопроницаемости.

Методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии исследовано поведение Pd и сплавов системы Ag-Pd ($X_{Pd} = 15-80$ ат. %) в водном деаэрированном растворе 0.1M KOH. Циклические вольтамперограммы для Pd и Ag80Pd имеют схожий вид, однако при введении даже небольшого количества серебра (≤ 20 ат. %) в палладий скорость ионизации водорода снижается, а дальнейшее увеличение содержания серебра в сплаве приводит к его полному подавлению. Для Ag,Pd-сплавов с содержанием палладия менее 30 ат. % пик ионизации водорода на вольтамперограммах не фиксируется. Зависимости пикового тока ионизации от скорости сканирования потенциала для всех изученных сплавов линейны и экстраполируются в начало координат, что говорит о наличии твердофазных диффузионных затруднений процесса. Наклон их прямых для сплавов Ag60Pd и Ag50Pd выше, чем для сплава Ag80Pd, что может свидетельствовать о проявлении на поверхности окисленных форм серебра. На всех изученных электродах зависимость потенциала пика тока от логарифма скорости сканирования линейно возрастает, а это указывает на необратимый характер электрохимической стадии ионизации водорода, осложненной его твердофазной диффузией. Для расчета параметров водородопроницаемости сплавов потенциостатически получены катодные и анодные спады тока при различном времени наводороживания от 1 до 10 с. С увеличением продолжительности наводороживания наблюдается уменьшение амплитуд тока на катодных и анодных ветвях хроноамперограмм. Используя результаты теоретического моделирования, описывающие процессы инжекции и экстракции водорода для электродов полубесконечной толщины, по линеаризованным в соответствующих критериальных координатах катодным и анодным спадам тока рассчитаны параметры водородопроницаемости. Константа фазограничного обмена и константа скорости инжекции атомарного водорода имеют максимум для сплава с содержанием палладия 80 ат. %. Константа скорости экстракции водорода изменяется линейно с уменьшением содержания палладия. Найдено, что значения параметра водородопроницаемости для Ag,Pd-сплавов в щелочной среде несколько ниже, чем в кислой.

Контролирующей стадией реакции выделения водорода на Ag,Pd-сплавах ($X_{Pd} \leq 40$ ат. %) в растворе 0.1M KOH является электрохимическая стадия ионизации атомарного водорода, осложненная его диффузией в твердой фазе. Параметры водородопроницаемости в сплавах системы Ag-Pd максимальны при содержании палладия ~ 80 ат. %, а потому такие сплавы могут быть использованы как эффективные материалы для очистки и хранения водорода.

Ключевые слова: гомогенные сплавы системы Ag-Pd; инжекция и экстракция атомарного водорода; водородопроницаемость; водная щелочная среда.

Для цитирования: Родина Н. Д., Морозова Н. Б., Введенский А. В. Кинетика выделения атомарного водорода и водородопроницаемость сплавов Ag-Pd в щелочной среде. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(2): 266–274. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2853>

✉ Морозова Наталья Борисовна, e-mail: mnb@chem.vsu.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Несмотря на то, что уже разработаны электрокатализаторы реакции выделения водорода (РВВ), проявляющие превосходную активность в кислой среде, имеется ряд проблем, связанные с их применением. Прежде всего, их эксплуатация ограничивается высокой склонностью к коррозии электродов электролизера и загрязнением полученного газообразного водорода из-за образования кислотных паров. Напротив, производство меньшего количества таких паров в высокотемпературных рабочих условиях, причем при более низком давлении является преимуществом щелочных электролитов. К тому же, для них характерна более высокая стабильность электродов из неблагородных металлов, так как потом не происходит их коррозии [1].

В щелочных электролитах на механизм, а соответственно и скорость РВВ влияют адсорбция воды и ее диссоциация, значение энергии адсорбции/десорбции водорода, а также сродства гидроксильных ионов к поверхности катализатора [2]. Из этого следует, что катализатор, достаточно эффективный для применения в реакции выделения водорода в щелочной среде, должен обладать лучшей способностью к диссоциации адсорбированных на его поверхности молекул воды и связыванию образующихся при этом частиц.

В качестве катализатора, имеющего такие свойства, обычно рассматривается кристаллический палладий. Преимуществом таких мембран является их повышенная способность транспортировать водород через металл вследствие его высокой растворимости в объеме, причем в широком интервале температур [3]. Ограничивающим фактором широкого применения палладиевых мембран является их склонность к водородному охрупчиванию, причем как при воздействии больших концентраций H_2 , так и после многократных циклов поглощения и десорбции водорода.

Процесс охрупчивания проявляется в виде различных микроструктурных изменений, вызванных значительным расширением и сокращением кристаллической решетки металла. В процессе поглощения атомы водорода неупорядоченно занимают октаэдрические междоузлия в кристаллической решетке палладия. Отмечено, что при низких атомных отношениях H/Pd , порядка 0.06 доминирующей является α -фаза $Pd-H$ [4], которая представляет собой идеальный разбавленный твердый раствор водорода в палладии [5]. При увеличении количества по-

лощенного водорода начинает формироваться β -фаза $Pd-H$, которую также называют гидридом палладия. Она сосуществует с α -фазой при низкой температуре и является насыщенным твердым раствором водорода в Pd [5]. Как зародышеобразование гидрида палладия, так и рост β -фазы в α -матрице твердого раствора $Pd-H$ вызывают серьезные деформации в металле, что приводит к искажению решетки и увеличению плотности дислокаций [6].

Чтобы снизить водородное охрупчивание, палладий легируют переходными металлами, такими как Ag , Cu , Fe , Ni , Pt и Y [3]. В частности, сплавы системы $Ag-Pd$ представляют особый интерес. Такие сплавы обладают очень высокой селективностью и достаточной проницаемостью по отношению к водороду при комнатной температуре, что делает их перспективным материалом для изготовления диффузионных мембран [7]. Немаловажно, что серебро и палладий образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения во всем диапазоне концентраций причем без разрыва смешиваемости [8].

В соответствии с данными [9], Ag, Pd -сплавы, содержащие до 60 % Ag , способны эффективно поглощать водород. Водород, абсорбированный такими сплавами, существует в двух основных фазах, а именно α и β , подобно чистому палладию. Согласно данным рентгеноструктурного анализа [10], сплав $Ag_{77}Pd$ имеет наименьшее несоответствие параметров решетки у фаз α и β . Это связано с тем, что кристаллическая решетка палладия уже расширена атомами серебра, а потому в меньшей степени подвергается водородному охрупчиванию, соответственно механическая прочность диффузионных мембран, изготовленных из Ag, Pd -сплавов, значительно повышается [11]. В связи с этим, возникает необходимость более детального изучения механизма проникновения водорода в сплавные электроды. Цель данного исследования – установление кинетики процесса выделения водорода, а также исследование водородопроницаемости на палладии и его гомогенных сплавах с серебром в щелочной водной среде.

2. Экспериментальная часть

Объектами исследования служили компактные электроды системы $Ag-Pd$ с $X_{Pd} = 15, 30, 40, 50, 60$ и 80 ат. % в водном растворе $0.1M KOH$ (х.ч.), приготовленном на бидистилляте. Поверхность электродов предварительно подвергалась зачистке с использованием водной суспензии MgO , полировке на натуральной замше,

обезжириванию этанолом и промывке дистиллированной водой.

Эксперименты проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке. Вспомогательным электродом служил платинированный платиновый электрод, а хлоридсеребряный электрод выступал в качестве электрода сравнения. Перед проведением поляризационных измерений осуществлялось деаэрирование рабочего раствора путем барботажа аргоном (х.ч.) в течение 30 минут. Электрохимические измерения выполнялись с использованием потенциостата IPC-Compass с компьютерным управлением. Все потенциалы, представленные в работе, приведены относительно с.в.э., а токи отнесены к единице истинной поверхности сплавов [12].

С целью удаления следовых количеств оксидов, находящихся на поверхности электродов, перед получением циклических вольтамперограмм исследуемый электрод выдерживали, при потенциале предподготовки $E_p = -0.60$ В, в течение 500 с. Вольтамперные кривые регистрировали в потенциодинамическом режиме (при скорости сканирования потенциала $v = 5$ мВ/с) от значения E_p в катодную область, а затем переключали развертку потенциалов в анодную область. Границами получения i, E -зависимостей являлись предельные токи выделения водорода и кислорода.

При получении вольтамперограмм с разными скоростями сканирования потенциала предварительно осуществлялось наводороживание электродов, при потенциале $E_c = -0.90$ В, в течение $t_c = 3$ с и $t_c = 5$ с. Скорость сканирования потенциала варьировали в диапазоне 0.5–100 мВ/с.

С целью нахождения параметров инъекции и экстракции атомарного водорода использовали метод двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии. В этих экспериментах перед получением каждой хроноамперограммы, рабочий электрод в течение 500 с выдерживали при $E_p = -0.60$ В. С целью стандартизации состояния поверхности кривую катодного спада тока получали при потенциале катодного наводороживания $E_c = -0.90$ В, причем длительность процесса наводороживания t_c изменяли в интервале от 1 до 10 с. Далее потенциал переключали на потенциал анодного пика ионизации водорода E_m^a , значения которого находили по предварительно полученным i, E -зависимостям, и регистрировали спад тока до его выхода на стационарное значение. Затем, не извлекая рабочий электрод из раствора, вновь задавали потенциал предподготовки E_p и

повторяли последовательность вышеописанных действий, но для следующего значения t_c .

3. Результаты и обсуждение

Установление кинетики процесса выделения водорода в 0.1М водном растворе КОН проводили методом циклической вольтамперометрии, данные отражены на рис. 1. На анодной ветви циклических вольтамперограмм, полученных как для Pd, так и Ag,Pd-сплавов с $X_{Pd} \geq 50$ ат. %, наблюдается характерный пик тока, относящийся к ионизации атомарного водорода с поверхности электрода в области потенциалов от -0.30 до 0.20 В. Снижение скорости ионизации атомарного водорода на чистом палладии по сравнению с его сплавами, проявляется в уменьшении амплитуды анодного пика. Последнее может быть связано как с адсорбцией гидроксид-ионов на поверхности электрода, так и образованием поверхностных соединений серебра, блокирующих активные участки поверхности и вызывающих анодную пассивацию [13]. Отметим, что уже при $X_{Pd} = 50$ ат. % пик ионизации водорода выражен значительно слабее и наблюдается искажение его формы, связанное с конкурирующим процессом окисления серебра. Для Ag,Pd-сплавов с низким содержанием палладия ($X_{Pd} \leq 30$ ат. %) пик ионизации водорода не фиксируется.

По мере смещения потенциала в область более положительных значений, на Pd и сплаве Ag80Pd слабо проявляется область образования оксида палладия, наблюдаемая в диапазоне от 0.20 до 0.80 В. Для сплавов с $X_{Pd} \leq 50$ ат. % данная область практически исчезает, поскольку окисление серебра начинает подавлять этот процесс. По мере сдвига потенциала в катодном направлении как на чистом палладии, так и его сплавах наблюдается катодный пик восстановления PdO. Данный пик на Pd зафиксирован при $E = -0.22$ В, но с уменьшением содержания палладия он смещается в сторону более положительных потенциалов вплоть до -0.07 В. Согласно данным [14] процесс образования оксида палладия, при pH ~ 13, описывается уравнением:



при этом значение равновесного потенциала электрода составляет 0.13 В.

Для электродов с $X_{Pd} \leq 40$ ат. % появляются два размытых анодных пика, расположенных в диапазоне потенциалов от 0.43 до 0.74 В и от 0.89 до 0.91 В, соответствующих окислению металлического серебра до Ag_2O и его последующему доокислению до AgO .

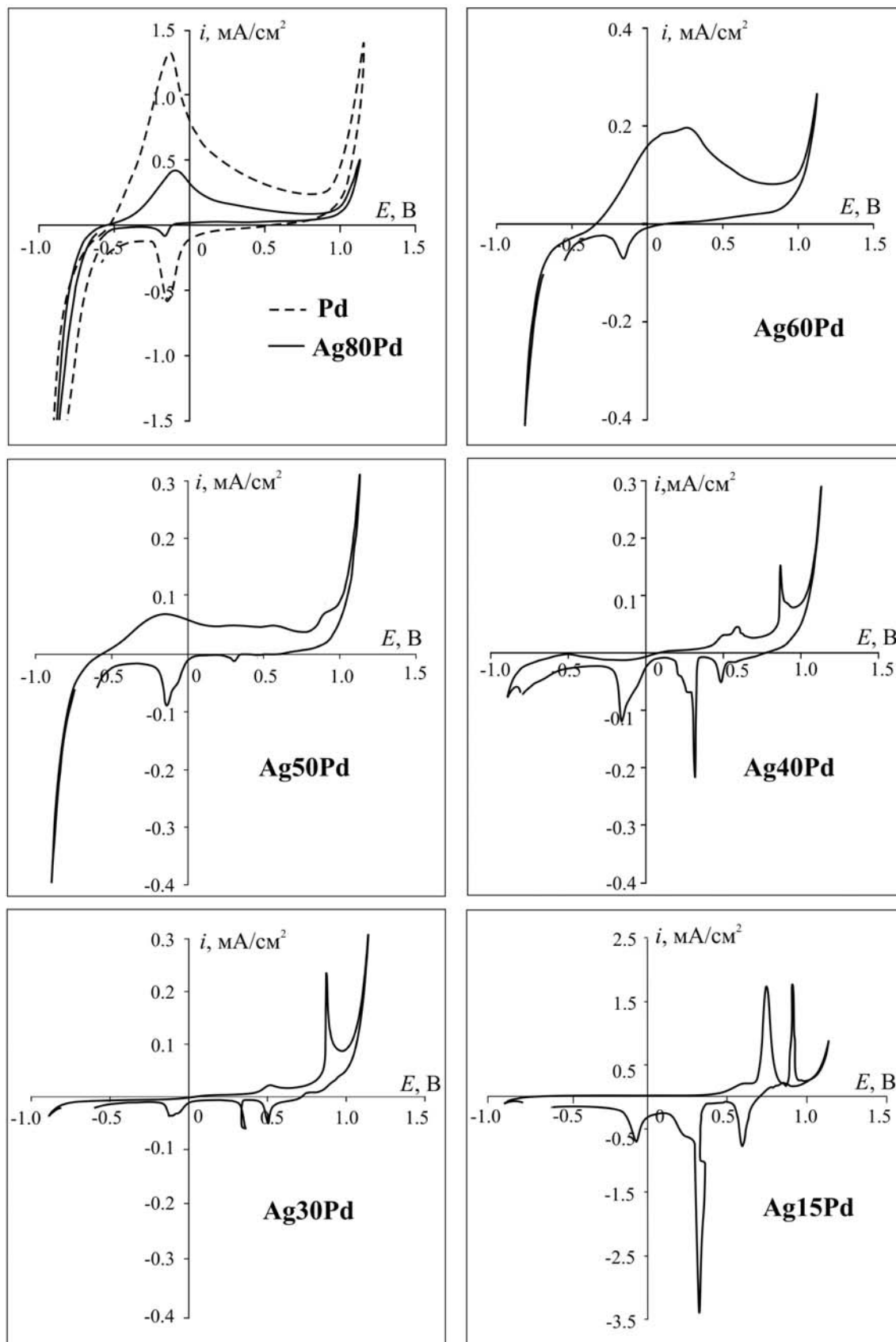
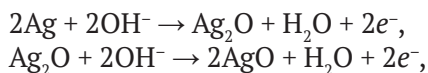


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные со скоростью сканирования потенциала 5 мВ/с на Pd и Ag,Pd-сплавах в 0.1М KOH

Амплитуды обоих этих пиков возрастают с увеличением содержания серебра в сплаве. Равновесные потенциалы E_{eq} образования Ag_2O и AgO на серебре в исследуемом растворе, согласно анодным полуреакциям:



составляют 0.40 и 0.67 В (с.в.э.) [14]. Исходя из представленных данных, E_{eq} для процессов окисления серебра несколько облагорожены, по сравнению с расчетными. В 0.1М КОН они составляют 0.55 и 0.90 В, что установлено ранее и в [15]. Кроме того, для сплавов Ag40Pd и Ag15Pd выявлен характерный предпик при 0.52 и 0.61 В соответственно, который предположительно связан с адсорбцией и последующим окислением AgOH [15]. На катодной ветви вольтамперограмм зафиксированы пики, отвечающие восстановлению AgO (~ 0.50 В) и Ag_2O (~ 0.32 В). Потенциалы катодных и анодных пиков, найденные для сплава Ag15Pd, практически полностью соотносятся с потенциалами аналогичных пиков для чистого серебра [13]. На вольтамперограмме сплава Ag30Pd при потенциале 0.30 В возникает гистерезис, который может свидетельствовать о недоокислении поверхности электрода.

С целью установления кинетики процесса выделения водорода, на Ag,Pd-сплавах получены серии вольтамперограмм, характеризующихся разной скоростью сканирования потенци-

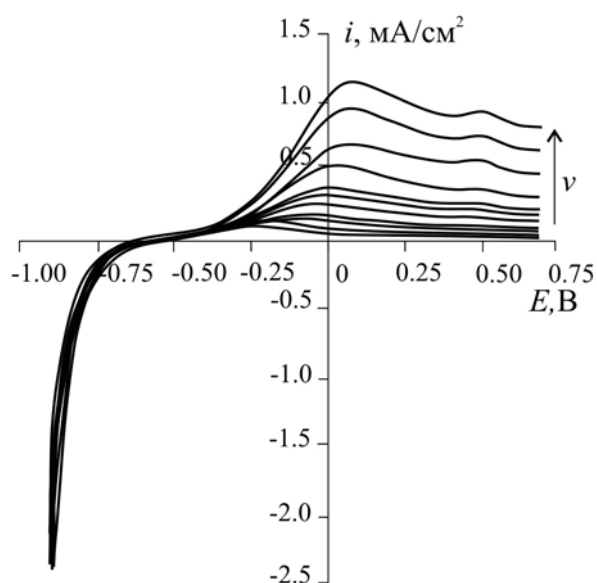


Рис. 2. Зависимости плотности тока ионизации водорода от скорости сканирования потенциала на Pd и Ag,Pd-сплавах в 0.1М КОН, полученные при $t_c = 3$ с

ала, при длительности наводороживания $t_c = 3$ с (рис. 2). Полученные данные показывают, что на всех исследуемых образцах, по мере увеличения скорости сканирования потенциала, происходит рост пика ионизации, а также его смещение в область более положительных значений. Кроме того, наблюдается расщепление основного анодного пика на несколько более мелких, что может говорить об адсорбционном накоплении различных форм кислородосодержащих частиц [16, 17]. Последующая обработка опытных данных проводилась по первому анодному пику, который по потенциалам соответствует процессу ионизации атомарного водорода.

Характерные параметры экспериментальных i, E -кривые перестроены в тех или иных критериальных координатах. Так, полученные зависимости $i_m^a - v^{1/2}$ (рис. 3а) хорошо линеаризуются и экстраполируются в начало координат, а это указывает, что процесс ионизации водорода осложнен твердофазной диффузией. Наклон данных графиков $di / dv^{1/2}$ для сплавов Ag60Pd и Ag50Pd выше, чем у сплава Ag80Pd, скорее всего, обусловлен окислением серебра.

Зависимости потенциала пика ионизации E_p^{\square} от $\lg v$ (рис. 3б) также являются линейными, причем для всех исследуемых систем, что свидетельствует о необратимости электрохимической стадии ионизации атомарного водорода. Значения наклонов $di / d \lg v$, полученные для палладия и Ag,Pd-сплава с содержанием палладия 80 ат. %, близки и составляют 0.049 и 0.042 В соответственно, что отвечает одноэлектронному процессу переноса заряда, однако величины $dE / d \lg v$ для сплавов с $X_{\text{Pd}} \leq 60$ % изменяются в диапазоне от 0.091 до 0.122 В. Не исключено, что в данном случае кинетика процесса переноса заряда осложнена образованием окисленных форм серебра. Аналогичные закономерности наблюдаются и для времени наводороживания $t_c = 5$ с.

Привлекая результаты, полученные ранее на Ag,Pd-электродах в кислой среде [18], можно заключить, что при смене природы и среды электролита механизм процесса внедрения и ионизации атомарного водорода в целом сохраняется. Осложнения, наблюдаемые в щелочной среде, связаны с оксидообразованием серебра при его растворении из сплавов. Кроме того, в отличие от кислой среды образование атомарного водорода в щелочной среде происходит из молекул H_2O . Следовательно, общую схему процессов внедрения и ионизации атомарного водорода на металле для щелочной среды можно представить следующим образом (рис. 4).

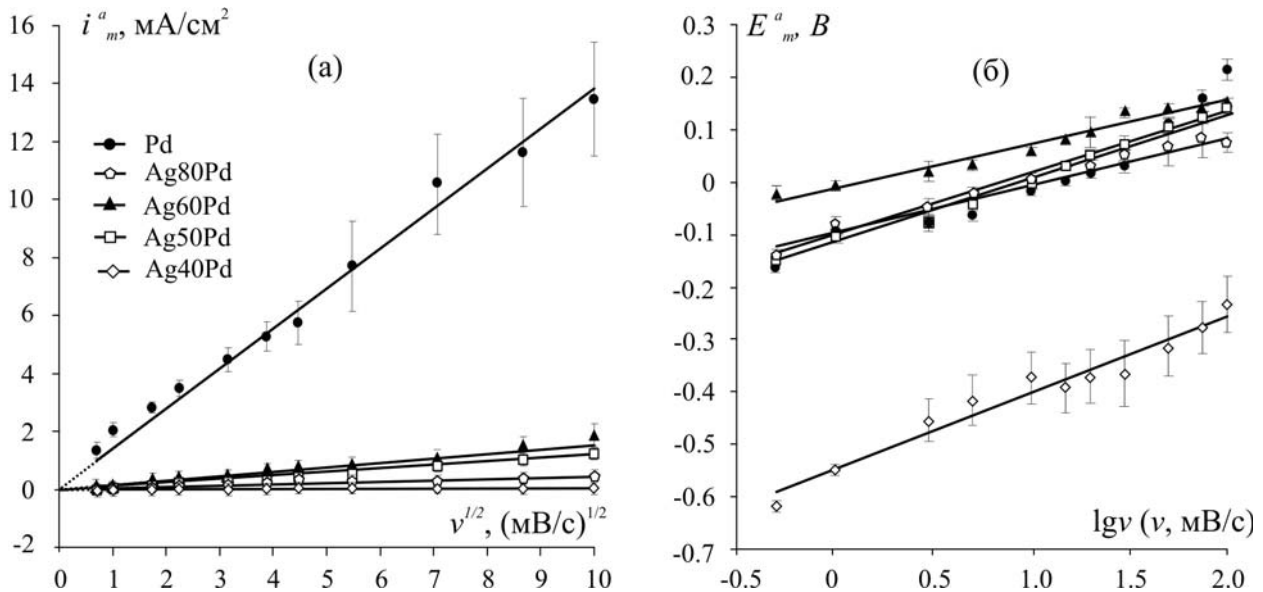


Рис. 3. Значения тока (i_m^a) и потенциала (E_m^a) анодного пика на вольтамперограммах Pd и сплавов системы Ag–Pd в 0.1M KOH, полученные при разных скоростях сканирования потенциала; (значение $t_c = 3$ с)

Изучение процессов внедрения и экстракции атомарного водорода, а также расчет параметров водородопроницаемости осуществлялось путем обработки двухступенчатых катодно-анодных хроноамперограмм, полученных на палладию и его сплавах. Так, с увеличением времени наводороживания на i, t -зависимостях (рис. 5) наблюдается закономерное уменьшение амплитуд катодных и анодных ветвей хроноамперограмм. Возможно, указанное явление возникает в результате адсорбции кислородосодержащих частиц, прежде всего OH, затрудняющих ионизацию атомарного водорода с поверхности. Действительно, в ходе получения серии хроноамперограмм с разным временем наводороживания промежуточная зачистка поверхности электродов не проводилась, что скорее всего приводило к накоплению адсорбированных частиц и, как следствие, к торможению процессов ионизации и внедрения водорода.

Для проверки данного предположения двухступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы получали только для $t_c = 10$ с. Амплитуды катодного и анодного тока оказались значительно выше, чем при последовательной регистрации (рис. 5б). С увеличением содержания серебра в сплаве происходит закономерное снижение скорости ионизации атомарного водорода, как в катодной, так и в анодной областях, что закономерно и согласуется с вольтамперными зависимостями.

Катодные хроноамперограммы, полученные для времени наводороживания $t_c = 10$ с, спрям-

ляли в координатах $i_c - t_c^{-1/2}$ и $i_c - t_c^{1/2}$. Для всех исследуемых систем данные зависимости имеют линейный вид, но не экстраполируются в начало координат. Это свидетельствует о том, что регистрируемый катодный ток складывается, как минимум, из двух составляющих: тока разряда воды и предельного тока диффузии атомов H вглубь металлической фазы.

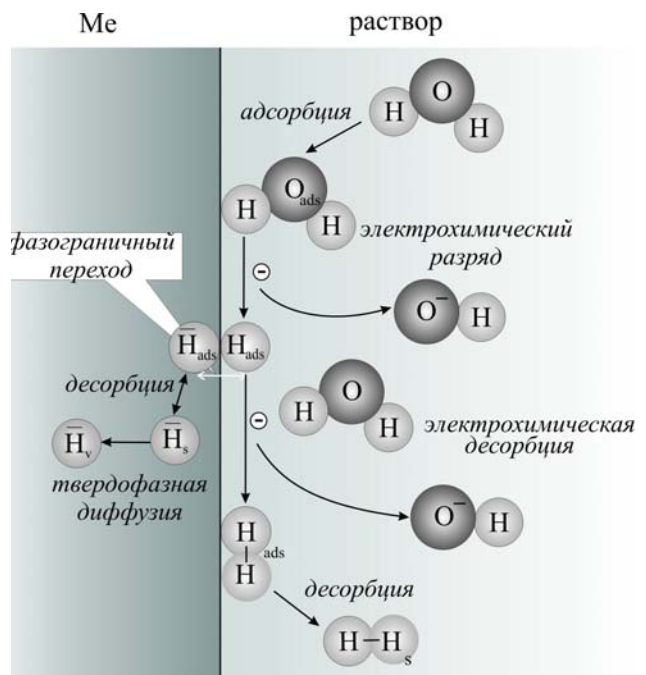


Рис. 4. Схема выделения водорода в щелочной среде

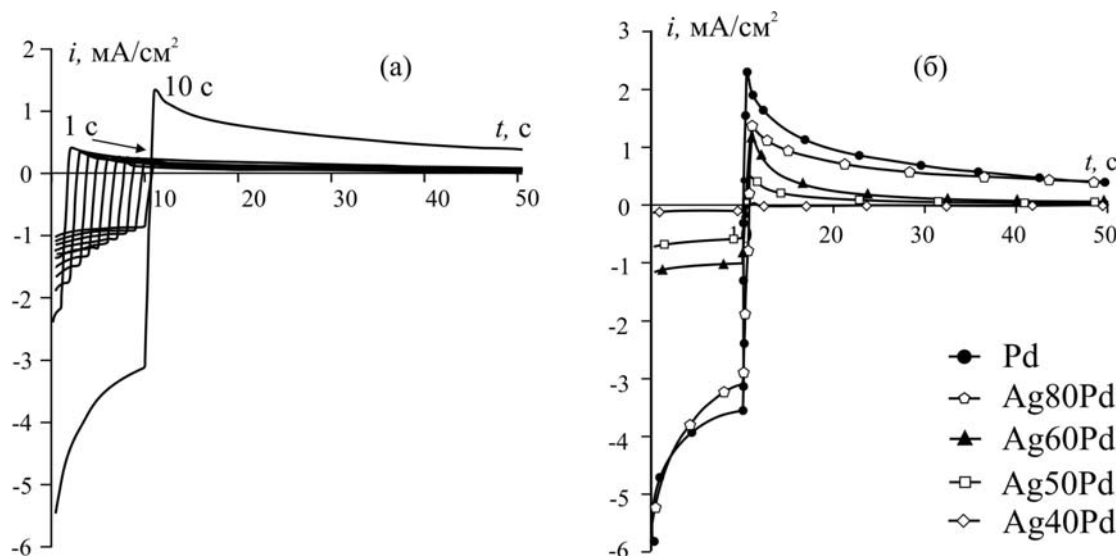


Рис. 5. Двухступенчатые хроноамперограммы, полученные в растворе 0.1 М КОН на сплаве Ag80Pd, при $t_c = 1-10$ с (а), а также для Pd и Ag,Pd-сплавов при продолжительности наводороживания $t_c = 10$ с (б)

Используя теоретическую модель для электродов полубесконечной толщины, изложенную в [19], проводили математическую обработку катодных хроноамперограмм для получения кинетических и диффузионных параметров процесса инжекции атомарного водорода. Математическое моделирование позволяет рассчитать следующие параметры: $i_c(0)$ и i_c^∞ – начальный и стационарный катодные токи соответственно, константы скоростей \bar{k} и \bar{k} реакций внедрения и ионизации, а также константу равновесия данного процесса $K = \bar{k} / \bar{k}$. Параметр, характеризу-

ющий твердофазную диффузию – коэффициент водородопроницаемости $K_D = D^{1/2} \Delta c_{\bar{H}}$, является комплексной характеристикой; отдельно найти коэффициент диффузии D и величину изменения концентрации $\Delta c_{\bar{H}}$ атомарного водорода в сплаве не представляется возможным. Параметры водородопроницаемости для Pd и Ag–Pd сплавов, рассчитанные по катодным спадам тока, представлены в табл. 1.

Отметим, что все экспериментально найденные параметры, за исключением коэффициента водородопроницаемости K_D , монотонно снижаются с увеличением содержания серебра в сплаве, но коэффициент водородопроницаемости достигает максимального значения на сплаве Ag80Pd. Данное явление можно связать с максимальной водородной проницаемостью и растворимостью водорода в кристаллической решетке сплава Ag77Pd, установленной в [10].

Сравнивая результаты, полученные для Ag,Pd-сплавов в кислой [18] и щелочной средах, можно сделать вывод, что водородная проницаемость таких сплавов в щелочной среде несколько ниже, чем в кислой. Характер изменения коэффициента водородопроницаемости K_D в зависимости от содержания палладия, полученный в разных средах одинаков, а именно имеет максимум для $X_{Pd} = 80$ ат. % (рис. 6). Коэффициент водородопроницаемости для Pd и сплавов Ag–Pd с $X_{Pd} \geq 50$ ат. % при переходе из кислой среды в щелочную снижается в 1.5–4.5 раза, в то время как для сплава Ag40Pd величина снижения более значительна.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что при переходе от кислой сре-

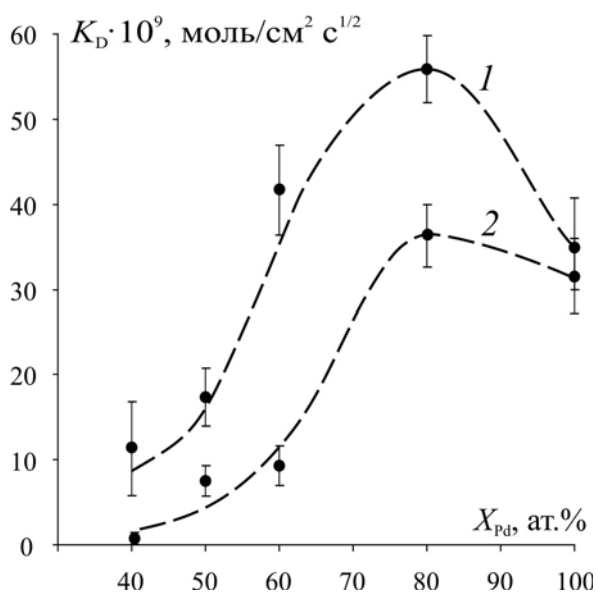


Рис. 6. Зависимость коэффициента водородопроницаемости от состава сплава в 0.1М H₂SO₄ (1) и 0.1М КОН (2)

Таблица 1. Характеристики процесса инъекции H в палладий, а также в сплавы Ag-Pd, полученные в 0.1M KOH

X_{Pd} , ат. %	i_c^∞ , мА/см ²	$i_c(0)$, мА/см ²	$K_D \cdot 10^9$, моль/см ² с ^{1/2}	$\bar{k} \cdot 10^8$, моль/см ² с	$\bar{k} \cdot 10^4$, см/с	$K \cdot 10^5$, моль/см ³
100	2.39±0.32	4.95±1.21	32.17±10.05	3.84±1.21	3.82±0.05	11.87±4.64
80	1.91±0.15	3.65±0.12	36.19±3.67	2.99±0.47	2.65±0.30	10.40±1.41
60	1.17±0.35	1.36±0.31	9.31±2.40	0.76±0.22	0.93±0.06	2.51±0.65
50	0.63±0.10	0.96±0.14	7.54±1.77	0.58±0.12	0.26±0.03	2.23±0.32
40	0.07±0.01	0.13±0.02	0.75±0.10	0.07±0.03	0.14±0.01	0.19±0.05

ды к щелочной происходит подавление водородопроницаемости на всех изучаемых сплавах системы Ag-Pd.

Аналогичным образом, с привлечением теоретического моделирования [19], обрабатывались анодные спады тока. Коэффициенты водородопроницаемости, рассчитанные по наклону линейных участков как анодных хроноамперограмм – $K_D(i_a)$, так и хронокулонограмм – $K_D(q_a)$, также максимальны для сплава Ag80Pd (табл. 2). Отметим, что значения коэффициентов водородопроницаемости, рассчитанные по анодным спадам тока, примерно на порядок превышают аналогичные значения, полученные по катодным спадам; данное различие может быть связано с эффектом дилатации кристаллической решетки сплавов [18].

Таким образом, можно заключить, что зависимость практически всех параметров водородопроницаемости от состава Ag,Pd-сплава проходит через экстремум, наблюдаемый для сплава Ag80Pd. Данное явление позволяет сделать вывод, что содержание палладия в сплаве в количестве 80 ат. % является оптимальным с точки зрения водородопроницаемости, а значит такой сплав может быть успешно использован для очистки и хранения водорода.

4. Выводы

1. Исследовано поведение сплавов системы Ag-Pd в ходе реакции выделения водорода в щелочной среде. В результате добавления небольших (до 20 ат. %) количеств серебра в кристаллическую решетку палладия наблюдается рост скорости ионизации атомарного водорода. При $X_{Ag} > 20$ ат. % происходит подавление этого процесса вследствие оксидообразования серебра.

2. Механизм выделения водорода при переходе от Pd к его сплавам с содержанием Ag до 60 ат. % остается неизменным. Контролирующей стадией процесса выделения водорода на Ag,Pd-сплавах в растворе 0.1M KOH является электрохимическая стадия ионизации атомарного водорода, которая осложнена диффузией в твердой фазе.

3. Зависимость пика ионизации E_m^a от скорости сканирования потенциала указывает на необратимый характер электрохимической стадии. В случае сплавов с $X_{Pd} \leq 60$ ат. % кинетика переноса заряда осложнена окислением серебра.

4. Параметры водородопроницаемости максимальны при содержании палладия в сплаве ~80 ат. %. Такие сплавы могут быть успешно использованы как эффективные материалы для очистки и хранения водорода.

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. Mahmood N., Yao Y., Zhang J.-W., Pan L., Zhang X., Zou, J.-J. Electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline electrolytes: mechanisms, challenges, and prospective solutions. *Adv. Sci.* 2017;5(2): 1700464. DOI: <https://doi.org/10.1002/adv.201700464>
2. Zhang W., Lai W., Cao R. Energy-related small molecule activation reactions: oxygen reduction and hydrogen and oxygen evolution reactions catalyzed by porphyrin- and corrole-Based Systems. *Chem. Rev.* 2016;117(4): 3717–3797. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00299>

Таблица 2. Значения K_D для Pd и его сплавов, полученные по анодным спадам тока в 0.1M KOH

X_{Pd} , ат. %	100	80	60	50	40
$K_D(i_a) \cdot 10^8$, моль/см ² с ^{1/2}	28.03±2.40	35.35±3.29	6.50±1.09	6.13±0.99	0.23±0.04
$K_D(q_a) \cdot 10^{10}$, моль/см ² с ^{1/2}	15.21±2.23	19.05±1.62	4.61±1.02	3.02±0.39	0.12±0.04

3. Yun S., Ted Oyama S. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. *J. Membr. Sci.* 2011;375(1–2): 28–45. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.057>
4. Бугаев А. Л., Гуда А. А., Дмитриев В. П., Ломащенко К. А., Панкин И. А., Смоленцев Н. Ю., Солдатов М. А., Солдатов А. В. Динамика наноразмерной атомной и электронной структуры материалов водородной энергетики при реалистичных технологических условиях. *Инженерный вестник Дона.* 2012;4-1(22): 89–90. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18640138&>
5. Гольцова М. В., Жиров Г. И. Гидридные превращения в системе Pd–H. Структура и свойства палладия и его гидрида. «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами "IHISM'15 Junior»: Сборник докладов X Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова, 28 июня – 4 июля 2015, Москва. М.: Издательство НИЦ «Курчатовский институт»; 2015. с. 171–189. Режим доступа: <http://book.sarov.ru/wp-content/uploads/2017/12/IHISM-15.pdf>
6. Knapton A. G. Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes. *Platinum Met. Rev.* 1977;21(2): 44–50. Режим доступа: <https://www.technology.matthey.com/article/21/2/44-50>
7. Sharma B., Kim J.-S. Pd/Ag alloy as an application for hydrogen sensing. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2017;42(40): 25446–25452. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.142>
8. Ghosh G., Kantner C., Olson G. B. Thermodynamic modeling of the Pd–X (X=Ag, Co, Fe, Ni) systems. *J. Phase Equilib.* 1999;20(3): 295–308. DOI: <https://doi.org/10.1361/105497199770335811>
9. Lukaszewski M., Klimek K., Czerwinski A. Microscopic, spectroscopic and electrochemical characterization of the surface of Pd–Ag alloys. *J. Electroanal. Chem.* 2009;637(1–2): 13–20. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.09.024>
10. Wise M. L. H., Farr J. P. G., Harris I. R. X-ray studies of the б/в miscibility gaps of some palladium solid solution-hydrogen systems. *J. Less Common Met.* 1975;41(1): 115–127. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90099-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90099-5)
11. Amandusson H., Ekedahl L.-G., Dannetun H. Hydrogen permeation through surface modified Pd and PdAg membranes. *J. Membr. Sci.* 2001;193(1): 35–47. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00414-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00414-8)
12. Щерблякина Г. Е., Бобринская Е. В., Введенский А. В. Определение истинной поверхности металлов и сплавов комбинированным электрохимическим. *Защита металлов.* 1998;34(1): 11–14. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23725216>
13. Лесных Н. Н., Тутукина Н. М., Маршаков И. К. Влияние сульфат- и нитрат-ионов на пассивацию и активацию серебра в щелочном растворе. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2008;44(5): 472–477. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11154994>
14. Никольский Б. П., Рабинович В. А. *Справочник химика. Т. 3.* М.: Химия; 1965. 1008 с.
15. Кудряшов Д. А., Грушевская С. Н., Ганжа С. В., Введенский А. В. Влияние ориентации кристаллической грани серебра и его легирования золотом на свойства тонких анодных пленок оксида Ag(I). Часть I. Фототок. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2009;45(5): 451–460. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12901352>
16. Adzic R. R., Hsiao M. W., Yeager E. B. Electrochemical oxidation of glucose on single-crystal gold surfaces. *J. Electroanal. Chem.* 1989;260(2): 475–485. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)87164-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)87164-5)
17. Strobac S., Adzic R. R. The influence of OH-chemisorption on the catalytic properties on gold single crystal surfaces for oxidigen. *J. Electroanal. Chem.* 1996;403(1–2): 169–181. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04389-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04389-6)
18. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. Катодная инжекция, анодная экстракция и диффузия водорода в металлургических Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавах. II. Экспериментальные данные. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2014;16(2): 178–188. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/823>
19. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Береди-на И. П. Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в сплавах Cu–Pd и Ag–Pd. I. Анализ модели. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2014;50(6): 573–578. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044185614060138>

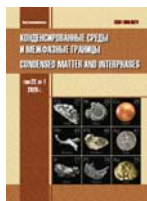
Информация об авторах

Родина Наталья Дмитриевна, студентка 5 курса химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: mnb@chem.vsu.ru.

Морозова Наталья Борисовна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: mnb@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4011-6510>.

Введенский Александр Викторович, д. х. н., профессор, кафедра физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alvved@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Condensed Matter and Interphases (Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy)

Аннотации на английском языке

Brief overview

DOI <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2820>

Received 5 February 2020

Accepted 15 April 2019

Published online 25 June 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Use of Solid Dispersion Systems in Pharmacy

© 2020 S. Yu. Silaeva^a, A. S. Belenova^a, A. I. Slivkin^a, E. E. Chupandina^a, S. R. Naryshkin^a,
I. I. Krasnyuk (Jr.)^b, I. I. Krasnyuk^b

^aVoronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

^bI. M. Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University),

8, ul. Trubetskaya, building 2, Moscow 119991, Russian Federation

Abstract

An overview of the use of solid dispersion systems in pharmacy is presented. The main techniques of obtaining solid dispersions were considered. The simplest one is the solvent removal technique: the medicinal drug and the carrier are dissolved in the solvent that is then evaporated. The fusion method involves heating the mixture of the medicinal drug with the carrier above the fusion temperature with further hardening under quick cooling. The co-milling method is based on the co-use of compression, fracture, and friction energy for the transition of the solid-state drug and carrier into the amorphous state. The kneading method is a variation of the co-milling method. In this case, the solvent performs several functions at the same time: it dissolves one of the components and enters the micro-fissures of crystals of another component, producing a wedge effect and contributing to the milling and interpenetration of one substance into the pores of another. The method of using the agents stabilising the amorphous state of the medicinal drug involves mixing the following components: a sparingly soluble medicinal drug, an agent inducing the transition of the system into the amorphous state, and an agent stabilising its amorphous state. The obtained mixture is subjected to thermal or mechanochemical treatment. Combinations of these methods are also used to obtain solid dispersion systems. Examples of polymers and non-polymer substances used as carriers in solid dispersion systems are given. The works of authors were studied that are dedicated to the creation and study of solid dispersions of various active pharmaceutical ingredients as well as dosage forms produced from these solid dispersions.

Keywords: solid dispersion systems, carriers, medicinal drugs.

For citation: Silaeva S. Yu., Belenova A. S., Slivkin A. I., Chupandina E. E., Naryshkin S. R., Krasnyuk I. I. (Jr.), Krasnyuk I. I. Use of Solid Dispersion Systems in Pharmacy. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(2): 173-181. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2820>

Information about the authors

Sof'ya Yu. Silaeva, postgraduate student, Department of Pharmacy Management and Economics and Pharmacognosy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: sophiasilaeva@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3007-6271>.

Alena S. Belenova, PhD in biology, Assistant of the Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: alenca198322@

✉ Sof'ya Yurievna Silaeva, e-mail: sophiasilaeva@yandex.ru

mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9036-7302>.

Aleksey I. Slivkin, DSc in Pharmacy, Professor, Head of the Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmaceutical Technology, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: slivkin@pharm.vsu.ru.

Elena E. Chupandina, DSc in Pharmacy, Professor, Head of the Department of Pharmacy Management and Economics and Pharmacognosy, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: chupandina@vsu.ru.



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Savva R. Naryshkin, postgraduate student, Department of Analytical, Physical and Colloid Chemistry, A. P. Nelyubin Institute of Pharmacy, I. M. Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University), Moscow, Russian Federation; e-mail: lonely.sloka@yandex.ru.

Ivan I. Krasnyuk (Jr.), DSc in Pharmacy, Professor, Head of the Department of Analytical, Physical and Colloid Chemistry, A. P. Nelyubin Institute of Pharmacy, I. M. Sechenov First Moscow State Medical University

(Sechenov University), Moscow, Russian Federation; e-mail: krasnyuk.79@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7242-2988>.

Ivan I. Krasnyuk, DSc in Pharmacy, Professor, Head of the Department of Pharmaceutical Technology, A. P. Nelyubin Institute of Pharmacy, I. M. Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University), Moscow, Russian Federation; e-mail: krasnyuki@mail.ru.

Original articles

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2821>

Received 12 March 2020

Accepted April 2020

Published online 25 June 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Synthesis and Properties of Synthetic Aikinite PbCuBiS_3

© 2020 O. M. Aliev^a, S. T. Bayramova^b, D. S. Azhdarova^a, Sh. H. Mammadov^{a✉}, V. M. Ragimova^a, T. F. Maksudova^b

^aM. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Azerbaijan, 113 G. Javid ave., Baku AZ 1143, Azerbaijan

^bBaku European Lyceum, 37 Rostropovich str., Baku AZ 1001, Azerbaijan

Abstract

The goal of this study was the synthesis and study of the properties of synthetic aikinite, PbCuBiS_3 .

The synthesis was carried out in evacuated quartz ampoules for 7–8 h; the maximum temperature was 1250–1325 K. Next, the samples were cooled and kept at 600 K for a week. Then the ampoules were opened, the samples were carefully ground, and after melting, annealed at 600–800 K, depending on the composition, for at least two weeks to bring the samples into equilibrium. The annealed samples were studied by differential thermal (DTA), X-ray diffraction (XRD), microstructural (MSA) analyses, as well as microhardness measurements and density determination. XRD was performed using D 2 PHASER with CuK_α radiation and a Ni filter.

CuBiS_2 – PbS , Cu_2S – PbCuBiS_3 , Bi_2S_3 – PbCuBiS_3 , PbBi_2S_4 – PbCuBiS_3 , PbBi_4S_7 – PbCuBiS_3 sections of quasi-triple system Cu_2S – Bi_2S_3 – PbS were studied using the complex of physical and chemical analysis methods and their phase diagrams were plotted. It was found that in addition to the PbBi_2S_4 – PbCuBiS_3 section, all sections are quasi-binary and they were characterized by the presence of limited solubility regions based on the initial components. The study of the CuBiS_2 – PbS section revealed the formation of a quaternary compound PbCuBiS_3 occurring in nature as the mineral aikinite, congruently melting at 980 K. We established that PbCuBiS_3 crystallizes in a rhombic syngony with lattice parameters $a = 1.1632$, $b = 1.166$, $c = 0.401$ nm, Pnma space group, $Z = 4$. Using DTA and XRD methods we established that PbCuBiS_3 compound is a phase of variable composition with a homogeneity range from 45 to 52 mol%/PbS. The PbCuBiS_3 compound is a p -type semiconductor with a band gap energy of $\Delta E = 0.84$ eV.

Keywords: aikinite, compound, single crystal, structure, thermodynamic function, band gap energy.

For citation: Aliev O. M., Bayramova S. T., Azhdarova D. S., Mammadov Sh. H., Ragimova V. M., Maksudova T. F. Synthesis and Properties of Synthetic Aikinite PbCuBiS_3 . *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(2): 182–189. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2821>

Information about the authors

Ozbek M. Aliev, DSc in Chemistry, Professor, M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan; e-mail: azxim@mail.ru.

Sabina T. Bayramova, PhD in Chemistry, Baku European Lyceum, Baku, Azerbaijan; e-mail: azxim@mail.ru.

✉ Sharafat H. Mammadov, e-mail: azxim@mail.ru

Dilbar S. Ajdarova, DSc in Chemistry, Chief Researcher, M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan; e-mail: azxim@mail.ru.

Valida M. Ragimova, PhD in Chemistry, Assistant Professor, Leading Researcher, M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan; e-mail: azxim@mail.ru.

Sharafat H. Mammadov, PhD in Chemistry, Assistant Professor, M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of National Academy of

Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan; e-mail: azxim@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1624-7345>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2822>

Received 30 January 2020

Accepted 15 April 2020

Published online 25 June 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

The Physics of Interfacial Adhesion between a Polymer Matrix and Carbon Nanotubes (Nanofibers) in Nanocomposites

©2019 L. B. Atlukhanova^a, I. V. Dolbin^{✉,b}, G. V. Kozlov^b

^aDagestan State Medical University,
1 Lenina pl., Makhachkala 367000, Russian Federation

^bKh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University,
173 Chernyshevskogo ul., Nalchik 360004, Russian Federation

Abstract

The aim of this study was to investigate the physics of interfacial adhesion in polymer/carbon nanotube systems. The study was carried out on polypropylene/carbon nanotube (nanofiber) nanocomposites employing fractal analysis.

Due to a high degree of anisotropy and low bending stiffness, carbon nanotubes (nanofibers) form ring-like structures in the polymer matrix of the nanocomposite, which are structural analogue of macromolecular coils of branched polymers. This allowed us to simulate the structure of polymer/carbon nanotube (nanofiber) nanocomposites as a polymer solution, using the methods of fractal physical chemistry. Using this approach we assume that macromolecular coils are represented by the ring-like structures of carbon nanotubes and the solvent is represented by the polymer matrix. The suggested model can be used to perform structural analysis of the level of interfacial interaction between the polymer matrix and the nanofiller, i.e. the level of interfacial adhesion. The analysis demonstrated that most contacts between carbon nanotubes and the polymer matrix, which determine the adhesion level, take place inside the ring-like structures. The fractal analysis showed that a decrease in the radius of the ring-like structures or their compactization increases the fractal dimension, which makes it difficult for the matrix polymer to penetrate into these structures. This results in a decrease in the number of contacts between the polymer and the nanofiller and a significant reduction of the level of interfacial adhesion. This effect can also be described as the consequence of compactization of the ring-like structures, demonstrated by the increased density. The article shows a direct correlation between the value of interfacial adhesion (dimensionless parameter b_{α}), the number of contacts between the polymer and carbon nanotubes, and the volume of the ring-like structures, accessible for penetration by the polymer. The quantitative analysis demonstrated, that the number of interactions occurring on the surface of ring-like structures of carbon nanotubes (nanofibers) is only ~ 7–10 %. The suggested model allowed us to determine the correlation between the structure of the nanofiller in the polymer matrix and the level of interfacial adhesion for this class of nanocomposites.

The results of our study can be used to define the structure of carbon nanotubes (nanofibers) necessary to obtain the highest level of interfacial adhesion.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes (nanofibers), interfacial adhesion, ring-like structures, fractal analysis.

For citation: Atlukhanova L. B., Dolbin I. V., Kozlov G. V. The physics of interfacial adhesion between a polymer matrix and carbon nanotubes (nanofibers) in nanocomposites. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(2): 190–196. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2822>

Information about the authors

Luiza B. Atlukhanova, PhD in Pedagogics, Associate Professor, Department of Biophysics, Informatics and Medical Devices, Dagestan State Medical University, Makhachkala, Russian Federation; e-mail: bremovna77@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5341-3349>.

Igor V. Dolbin, PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of Organic Chemistry and High-Molecular Compounds, Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russian Federation; e-mail: i_dolbin@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9148-2831>.

Georgii V. Kozlov, senior research fellow, Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russian Federation; e-mail: i_dolbin@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9503-9113>.

✉ Igor V. Dolbin, e-mail: i_dolbin@mail.ru

Spectral-Luminescent Properties of Terbium-Containing Zirconomolybdates

©2020 B. G. Bazarov^{✉,a,b}, R. Yu. Shendrik^{c,d}, Yu. L. Tushinova^{a,b}, D. O. Sofich^c, J. G. Bazarova^a

^aBaikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 6 ul. Sakhyanovoy, Ulan-Ude 670047, Republic of Buryatia, Russian Federation

^bBanzarov Buryat State University, 24a ul. Smolina, Ulan-Ude 670000, Republic of Buryatia, Russian Federation

^cVinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1a ul. Favorskogo, Irkutsk 664033, Russian Federation

^dIrkutsk State University, 20 bulvar Gagarina, Irkutsk 664003, Russian Federation

Abstract

To date, double molybdates of mono- and tetravalent elements have been comprehensively studied, and systems with molybdates of mono- and trivalent elements have been studied quite thoroughly. Some materials based on double molybdates, for example, those containing lanthanides, are considered promising for laser technology and electronics. Meanwhile, there is limited information on the properties, especially optical ones, of the molybdates containing rare-earth elements and zirconium. The aim of this work was to study the luminescent properties of self-activated terbium-containing zirconomolybdates with the compositions $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$ (1:3) and $Tb_2Zr(MoO_4)_5$ (1:1), crystallising in two different structural types.

Powder samples of the studied molybdates were synthesised by ceramic technology. The absorption, excitation, and emission spectra were measured using a Perkin Elmer Lambda 950 spectrophotometer. Luminescence was excited by a 250 W DKSSH-250 xenon lamp through an MDR-2 monochromator and recorded using an SDL-1 double monochromator with a grating of 600 lines/mm. The optical properties of new zirconium molybdates containing Tb^{3+} ions were studied. They revealed bright luminescence in the green spectral region due to the transitions inside the 4f shell of the rare-earth Tb^{3+} ion, excited both in the bands associated with the 4f-4f transitions and in the band with a charge transfer. The observed spectral lines as well as luminescence and excitation bands were identified.

It was shown that the position of the wide excitation band associated with the “charge transfer” transitions from O^{2-} in MoO_4^{2-} groups via Mo–O bonds to luminescent centres (Tb^{3+}) does not depend on the matrix structure. The structure and intensity of the observed spectral lines, indicating a low symmetry of the Tb^{3+} crystalline environment, correlate with the structural analysis data. The results obtained in this work can be used when creating promising phosphors in the green spectral region under ultraviolet excitation.

Keywords: solid-phase synthesis, luminescence, terbium-containing zirconomolybdate.

Funding: The study was conducted within the framework of the state order by the Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, and partially funded by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-08-799a).

For citation: Bazarov B. G., Shendrik R. Yu., Tushinova Yu. L., Sofich D. O., Bazarova J. G. Spectral-luminescent properties of terbium-containing zirconomolybdates. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(2): 197–203. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2831>

Information about the authors

Bair G. Bazarov, DSc in Physics and Mathematics, Leading Researcher, Laboratory of Oxide Systems Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (BINM SB RAS), Associate Professor at the Department of Inorganic and Organic chemistry, Banzarov Buryat

✉ Bair G. Bazarov, e-mail: bazbg@rambler.ru

State University, Ulan-Ude, Russian Federation; e-mail: bazbg@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1712-6964>.

Roman Yu. Shendrik, PhD, Senior Researcher of Single Crystal Lab, A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russian Federation, e-mail r.shendrik@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6810-8649>.

Yunna L. Tushinova, PhD in Chemistry, Researcher Fellow, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Associate Professor at the Department of Inorganic and Organic Chemistry, Banzarov Buryat State University, Ulan-Ude, Russian Federation; e-mail: tushinova@binm.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1032-8854>.

Dmitriy O. Sofich, Junior Researcher of Single Crystal lab, A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry,

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia Federation, e-mail: sofich-dmitriy@live.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2836-3597>.

Jibzema G. Bazarova, DSc in Chemistry, Chief Scientist, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russian Federation; e-mail: jbaz@binm.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1231-0116>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2832>

Received 11 April 2020

Accepted 15 May 2020

Published online 25 June 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Electrochemical Oxidation of Formic Acid on the Surface of an Anodically Modified Ag15Pd Alloy

© 2020 E. V. Bedova, E. A. Tonkikh, O. A. Kozaderov✉

Voronezh State University,
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

It was shown that the phase transformation of palladium into its own phase during the selective dissolution of the Ag15Pd alloy proceeds in the instantaneous nucleation mode and is limited by the surface diffusion of Pd ad-atoms to the growing three-dimensional nucleus of the new phase. The kinetic regularities of the electrooxidation of formic acid on an Ag15Pd alloy subjected to preliminary selective dissolution were established using transient electrochemical methods. It was found that the process of anodic destruction of HCOOH in an acidic sulphate solution proceeds at a higher rate on the anodically modified Ag15Pd alloy, the surface of which is morphologically developed and enriched with palladium as a result of potentiostatic selective dissolution under overcritical polarization conditions. The process of electrooxidation of HCOOH is non-stationary, proceeds in a mixed-kinetic mode and accelerates with increasing anodic potential. Kinetic currents of anodic oxidation of formic acid were determined by the chronoamperometry. A correlation between the value of the electric charge transferred during preliminary anodic modification of the Ag15Pd alloy and the rate of the kinetic stage of the electrooxidation of HCOOH was revealed.

Keywords: alloy, silver, palladium, selective dissolution, phase transformation, formic acid, electrooxidation.

For citation: Bedova E. V., Tonkikh E. A., Kozaderov O. A. Electrochemical Oxidation of Formic Acid on the Surface of an Anodically Modified Ag15Pd Alloy. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(2): 204–210. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2832>

Information about the authors

Evgeniya V. Bedova, postgraduate student, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: iev.vsu@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1284-7909>.

Evgeniya A. Tonkih, MSc student, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Voronezh

✉ Kozaderov Oleg Alexandrovich, e-mail: ok@chem.vsu.ru

State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: ok@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5243-1895>.

Oleg A. Kozaderov, DSc in Chemistry, Associate Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: ok@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>.

Voltamperometry of a Kinetically Irreversible Electrochemical Process on a Rough Electrode

© 2020 E. V. Bedova, D. I. Kolganova, O. A. Kozaderov*

Voronezh State University,
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

We investigated the role of the effect of morphological inhomogeneity of the electrode surface in the voltammetric response of the irreversible electrochemical process in the mixed-kinetic mode. An algorithm was developed using the Comsol Multiphysics computer package for the numerical simulation of the electrode reaction, including successive stages of irreversible charge transfer and diffusion mass-transfer, using the finite element method. By numerical solution of the diffusion-kinetic problem, polarization curves of the irreversible electrochemical process on electrodes with a rough surface formed by the irregularities of various geometric types (sinusoidal surface, surface with protrusions, trapezoidal surface, sawtooth surface, and “random” surface) were obtained. We established the usage conditions for the voltammetric method of studying the kinetics of electrochemical processes under which the roughness of the electrode should be considered. It was found that at relatively high potential scan rates, the voltammetric maximum on the polarization curve was formed under conditions of a very small thickness of the diffusion layer, repeating the profile of the rough surface, therefore the peak current strength was proportional to the roughness factor. If the scanning rate was relatively low, then by the time the peak on the voltammogram was reached, the diffusion front was completely smoothed out, and the surface roughness of the electrode no longer affected the maximum current. At the same time, the shape of the irregularities responsible for the roughness did not significantly affect the voltammetric response of the irreversible electrochemical process.

Keywords: voltammetry, irreversible process, diffusion, roughness.

For citation: Bedova E. V., Kolganova D. I., Kozaderov O. A. Voltamperometry of a kinetically irreversible electrochemical process on a rough electrode. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(2): 211–000. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2833>

Information about the authors

Evgeniya V. Bedova, postgraduate student, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: iev.vsu@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1284-7909>.

Darya I. Kolganova, student, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Voronezh

✉ Kozaderov Oleg Alexandrovich, e-mail: ok@chem.vsu.ru

State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: kolganovadi@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9660-0761>.

Oleg A. Kozaderov, DSc in Chemistry, Associate Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: ok@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>.

Synthesis, Structure, and Luminescent Properties of the New Double Borate $K_3Eu_3B_4O_{12}$

© 2020 E. V. Kovtunets[✉], A. K. Subanakov, B. G. Bazarov

Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 6, Sakhyanova str., 670047 Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russian Federation

Abstract

The study established the formation of the new double borate $K_3Eu_3B_4O_{12}$. The Rietveld refinement of the crystal structure revealed that $K_3Eu_3B_4O_{12}$ crystallises in the monoclinic syngony with unit cell parameters $a = 10.6727(7) \text{ \AA}$, $b = 8.9086(6) \text{ \AA}$, $c = 13.9684(9) \text{ \AA}$, $\beta = 110.388(2)^\circ$ (space group $P2_1/c$). $K_3Eu_3B_4O_{12}$ has a layered structure with $[Eu_8(BO_3)_8]^\infty$ sheets which are almost parallel to the ab plane. These sheets are formed by pentagonal EuO_7 bipyramids, EuO_6 octahedras, and BO_3 triangles attached to them through common vertices. Neighbouring layers are interconnected via pentagonal EuO_7 bipyramids, BO_3 triangles, and potassium cations. The luminescence spectrum demonstrates a noticeable emission band at 611 nm, resulting from the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition of Eu^{3+} ions.

Keywords: double borates of potassium and rare-earth elements, ceramic technology, Rietveld method, luminescent properties.

Funding: The study received financing within the framework of state order No. 0339-2019-0007 to the Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. It was partially funded by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-08-00985 a).

For citation: Kovtunets E. V., Subanakov A. K., Bazarov B. G. Synthesis, structure and luminescent properties of the new double borate $K_3Eu_3B_4O_{12}$. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(2): 219–224. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2823>

Information about the authors

Evgeniy V. Kovtunets, Postgraduate Student, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russian Federation; e-mail: kovtunets@binm.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1301-1983>.

Alexey K. Subanakov, PhD in Chemistry, Senior Researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal

Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russian Federation; e-mail: subanakov@binm.bscnet.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1674-283X>.

Bair G. Bazarov, DSc in Chemistry, Leading Researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russian Federation; e-mail: bazbg@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1712-6964>.

✉ Evgeniy V. Kovtunets, e-mail: kovtunets@binm.ru

The Study of the Luminescence of Solid Solutions Based on Yttrium Fluoride Doped with Ytterbium and Europium for Photonics

© 2020 S. V. Kuznetsov^{✉a}, A. S. Nizamutdinov^b, E. I. Madirov^b, V. A. Konyushkin^a, A. N. Nakladov^a, V. V. Voronov^a, A. D. Yaprntsev^c, V. K. Ivanov^c, V. V. Semashko^b, P. P. Fedorov^a

^aProkhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
38 Vavilov str., Moscow 119991, Russian Federation

^bKazan Federal University,
18 Kremlyovskaya str., Kazan 420008, Russian Federation

^cKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
31 Leninsky pr., Moscow, 119991 Russian Federation

Abstract

The majority of the global market for solar photovoltaic devices is based on silicon technology. It is very important to increase their efficiency through the use of luminescent coatings, including those converting radiation from the UV-blue region of the spectrum into the near-infrared range, where silicon absorbs radiation most efficiently (Stokes or down-conversion luminescence), or from the infrared region of the spectrum in the near-infrared range (up-conversion luminescence). The aim of this research was to synthesize and study the spectral-kinetic characteristics of single-phase solid solutions of $Y_{1-x-y}Eu_xYb_yF_3$ and to determine the quantum yield of down-conversion luminescence.

Using the method of high-temperature melting, single-phase samples of solid solutions of $Y_{1-x-y}Eu_xYb_yF_3$ with orthorhombic system were synthesized. For the series of samples with different Eu^{3+}/Yb^{3+} ratios, upon double doping with these ions, the formation of the corresponding solid solutions with a crystal lattice of the β - YF_3 phase was confirmed. Their chemical composition was determined using the energy dispersion analysis, and it was established that it corresponds to the nominal one. It was shown that both Eu^{3+} and Yb^{3+} ions become luminescent upon excitation at wavelengths of 266 nm and 296 nm. This indicates these compounds as promising sensitizers of UV radiation. In this case, upon excitation at a wavelength of 266 nm, luminescence of Eu^{2+} ions was recorded. The maximum quantum yield values (2.2 %) of the ytterbium down-conversion luminescence in the near-infrared wavelength range upon excitation at a wavelength of 266 nm were recorded for $YF_3:Eu:Yb$ with the $Eu^{3+}:Yb^{3+}$ ratios of 0.1:10.0 and 0.05:5.00.

Keywords: rare earth fluorides, phosphors, solar panels, down-conversion luminescence.

Funding: This study was supported by Russian Science Foundation grant No. 17-73-20352.

For citation: Kuznetsov S. V., Nizamutdinov A. S., Madirov E. I., Konyushkin V. A., Nakladov A. N., Voronov V. V., Yaprntsev A. D., Ivanov V. K., Semashko V. V., Fedorov P. P. The study of the luminescence of solid solutions based on yttrium fluoride doped with ytterbium and europium for photonics. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(2): 225–231. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2834>

Information about the authors

Sergey V. Kuznetsov, PhD in Chemistry, Leading Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation; e-mail: kouznetzovsv@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>.

Aleksei S. Nizamutdinov, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Kazan Federal University; Kazan, Russian Federation; e-mail: anizamutdinov@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1559-6671>.

✉ Sergey V. Kuznetsov, e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Eduard I. Madirov, Postgraduate student, Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation; e-mail: ed.madirov@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7092-8523>.

Vasilii A. Konyushkin, PhD in Technical Sciences, Head of Laboratory, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6028-8937>.

Andrei N. Nakladov, Research Fellow, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation; ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-4060-8091>.

Valery V. Voronov, PhD in Physics and Mathematics, Head of Laboratory, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation; e-mail: voronov@lst.gpi.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>.

Aleksei D. Yapyrintsev, Postgraduate student, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8166-2476>.

Vladimir K. Ivanov, DSc in Chemistry, Associate Member of the Russian Academy of Sciences, Director of the Kurnakov Institute of General and Inorganic

Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation; e-mail: van@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2343-2140>.

Vadim V. Semashko, DSc in Physics and Mathematics, Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4967-1991>.

Pavel P. Fedorov, DSc in Chemistry, Head of Department, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation; e-mail: ppfedorov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2835>

Received 28 January 2020

Accepted 15 May 2020

Published online 25 June 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

The study of the quasi-triple system FeS–Ga₂S₃–Ag₂S by a FeGa₂S₄–AgGaS₂ section

©2020 Sh. H. Mammadov

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Academician M. F. Nagiyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, 113 G. Javid pr., Baku Az1143, Azerbaijan

Abstract

The interest in the study of systems containing sulphides with the formula A^IB^{III}C^{VI}₂ is generated in particular by emerging opportunities for their practical use in the production of non-linear optical devices, detectors, solar cells, photodiodes, luminophors, etc. Therefore, taking into account the search for new promising materials based on silver and iron thiogallates, the goal of this work is to study the quasi-binary section FeGa₂S₄–AgGaS₂ of the quaternary system Fe–Ag–Ga–S.

The alloys of the AgGaS₂–FeGa₂S₄ system were synthesised from high-purity base metals: iron – 99.995 %, gallium – 99.999 %, silver – 99.99 %, and sulphur – 99.99 %. The alloys were studied using differential thermal analysis, X-ray phase analysis, and microstructural analysis as well as microhardness measurement and density determination.

Using the methods of physicochemical analysis, a *T*-*x* phase diagram of the AgGaS₂–FeGa₂S₄ section, which is the internal section of the quasi-triple FeS–Ga₂S₃–Ag₂S system, was studied and constructed for the first time. It was established that this system is of the simple eutectic type. The composition of the eutectic point is 56 mol% FeGa₂S₄ and *T* = 1100 K. The solid solution ranges were determined on the basis of the source components. Based on FeGa₂S₄ and AgGaS₂ at the eutectic temperature the solubility stretches to 10 and 16 mol% respectively. With decreasing temperature, the solid solutions narrow and, at room temperature, comprise 4 mol% AgGaS₂ based on iron thiogallate (FeGa₂S₄) and 11 mol% FeGa₂S₄ based on silver thiogallate (AgGaS₂).

Keywords: phase diagram, solid solution, FeGa₂S₄, AgGaS₂, quasi-triple system, eutectic, X-ray analysis, FeS–Ga₂S₃–Ag₂S.

For citation: Mammadov Sh. H. The study of the quasi-triple system FeS–Ga₂S₃–Ag₂S by a FeGa₂S₄–AgGaS₂ section. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(2): 232–237. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2835>

Information about the authors

Sharafat H. Mammadov, PhD in Chemistry, Associate Professor, Senior Researcher, Institute of

✉ Sharafat Hajiaga Mammadov, e-mail: azzim@mail.ru

Catalysis and Inorganic Chemistry n.a. Academician M. F. Nagiyev of the Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: azzim@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1624-7345>.

Spectral analysis of heat fluctuations in KI transient premelting states

©2020 E. S. Mashkina

Voronezh State University,
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Nonequilibrium fluctuations, which are of nonlinear Brownian noise by type, occur in different systems near the phase transition points. As a rule, such nonequilibrium processes are the precursors of materials fracture and degradation. Observation of the transient premelting states near the melting point T_m and anomalous temperature behaviour of some physical parameters indicate changes in the structure and properties of a solid body as it approaches the melting point. As a rule, the changes are nonlinearly dependent on heating rate. It is necessary to calculate the index of the shape of the fluctuation spectrum to characterise the state of complex dynamic systems. The index has information about the processes in the system and the interrelations between different subsystems. Changes in the spectral characteristics of fluctuation processes may indicate the state of the system and also help us to develop the methods to predict its evolution. The aim of this study is parametrisation of heat fluctuations in the premelting states of KI ionic crystals and the study of the dependence of spectral parameters on kinetic modes of heating.

Wavelet-analysis has been used to determine the spectral characteristics of thermal fluctuations in the KI premelting states in various kinetic modes. Wavelet-analysis combines the capabilities of classical spectral Fourier-analysis with the capabilities of a local study of various fluctuation and oscillating processes in frequency and time domains. It makes it possible to determine the features of the processes at various times and scales of the evolution of the system.

Wavelet transform of oscillating processes allowed obtaining information about the dynamics of the development of complex systems under various nonequilibrium conditions. It was shown that heat fluctuations in the KI premelting states are nonlinear Brownian noise with the coefficient of selfsimilarity of $\beta \sim 2$. Using the Hurst parameter, the type of fluctuation process was defined. It was shown that in dynamic heating modes ($\nu = 5, 10$ K/min) the fluctuation process is characterised by oscillating nature of evolution of the “stable-unstable” type (the property of antipersistence). In quasistatic modes ($\nu = 1$ K/min) the initial tendency of the evolution of the system is maintained (the property of persistence).

Keywords: potassium iodide, premelting, melting point, fluctuation, wavelet-analysis, index of selfsimilarity, nonlinear Brownian noise, Hurst parameter, structural reconstruction.

For citation: Mashkina E. S. Spectral analysis of heat fluctuations in KI transient premelting states. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(2): 238–244. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2837>

Information about the author

Ekaterina S. Mashkina, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Voronezh State

University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: me22-1@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9911-5208>.

✉ Ekaterina S. Mashkina, e-mail: me22-1@phys.vsu.ru

The Effect of Certain Complex Chemostimulators and Modifiers on InP Thermal Oxidation

© 2020 I. Ya. Mittova^{✉,a}, B. V. Sladkopevtsev^a, N. A. Ilyasova^a, E. V. Tomina^a, A. I. Dontsov^{a,b}, O. S. Tarasova^a

^aVoronezh State University,
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

^bVoronezh State Technical University,
14, Moskovskij pr., Voronezh 394026, Russian Federation

Abstract

It is advisable to control characteristics and rate of formation of nanoscale films on InP by introducing chemostimulators, modifiers, or both simultaneously during the thermal oxidation of semiconductors. The chemostimulating effect of the compounds is determined by their transit role as oxygen transmitters or their catalytic function. Modifiers can affect the composition, surface morphology, structure, and properties of the film without changing the film growth rate. The effect of chemostimulators and modifiers on a single process of film synthesis with the desired properties was assumed to be productive.

Purpose: Establishment of the effect of certain complex chemostimulators and modifiers on the kinetics, growth mechanism, and properties of complex oxide films on InP in the nanoscale thickness range.

The object of the study was indium phosphide FIE-1A orientation (100). SnO₂/InP and (40 % Co₃O₄+60 % MnO₂)/InP heterostructures with a layer thickness of ~ 30 nm were formed by magnetron sputtering. Sulphate was deposited through the aerosol phase, followed by air drying and annealing at 200 °C for 30 min for the formation of the Bi₂(SO₄)₃/InP heterostructures. SnO₂/InP and InP samples were thermally oxidized under the influence of AlPO₄ and Bi₂(SO₄)₃, respectively, introduced into the gas phase in the temperature range 490-570 °C in an oxygen stream for 60 min. The thickness of the films was controlled by laser and spectral ellipsometry and their phase and elemental composition were established by XRD and Auger electron spectroscopy, respectively. For the determination of the electrophysical properties of the films, the contacts were sprayed with aluminium and the resistivity was determined.

The fundamental role of the physicochemical nature of the chemostimulator, its ability to transit interactions and the renewability of oxide forms in the process of InP thermal oxidation was established. The introduction of phosphate groups from AlPO₄ into thermal oxide films, with or without the deposition of SnO₂ on the surface, led to the film resistance similar to that for the oxidation of SnO₂/InP heterostructures without the additional introduction of phosphates and was 8.5·10⁷ Ohm·cm. Bi₂(SO₄)₃, being a modifier of the composition and properties of the films, did not have a significant chemostimulating effect. Films grown under its influence had a semiconductor characteristics ($\rho \sim 10^6$ Ohm·cm). The most effective was a 40 % Co₃O₄+ 60 % MnO₂ complex chemostimulator, which determined the accelerated (up to 70 %) formation of film by the catalytic-transit mechanism (up to 70 %), being a part of the synthesized films and capable of purposefully modifying their properties by varying the content of components in it (XRD, SE).

Keywords: indium phosphide, nanoscale films, chemostimulated oxidation, chemostimulator, modifier, modification of composition and properties.

Funding: The study was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant no. 18-03-00354a).

For citation: Mittova I. Ya., Sladkopevtsev B. V., Ilyasova N. A., Tomina E. V., Dontsov A. I., Tarasova O. S. The effect of certain complex chemostimulators and modifiers on InP thermal oxidation. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(2): 245–256. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2851>

Information about the authors

Irina Ya. Mittova, DSc in Chemistry, Professor, Professor of Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: imittova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6919-1683>.

✉ Irina Ya. Mittova, e-mail: imittova@mail.ru.

Boris V. Sladkopevtsev, PhD in Chemistry, Associate Professor of Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0372-1941>.

Natalya A. Ilyasova, MSc student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems,

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: Ilyasova_1997@mail.ru.

Elena V. Tomina, DSc in Chemistry, Associate Professor, Associate Professor of Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tomina-ev@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>.

Aleksey I. Dontsov, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor of the Department of Materials

Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Associate Professor of the Department of Physics, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dontalex@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-3645-1626.

Olga S. Tarasova, MSc student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tarasova_os96@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-1619-8755.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2852>

Received 10 April 2020 eISSN

Accepted 15 May 2020

Published online 25 June 2020

ISSN 1606-867X

2687-0711

Glauconite-Based Sorbents for Skimming Oil and Oil Products

© 2020 Yu. S. Peregudov, R. Mejri, E. M. Gorbunova, S. I. Niftaliev

*Voronezh State University of Engineering Technologies,
19 Revolyutsii prospect, Voronezh 394036, Russian Federation*

Abstract

Natural glauconite-based sorbents were obtained for skimming oil and oil products from different surfaces. Glauconite is an aluminosilicate mineral and is widely used for cleaning various pollutants from water and soil. The classification allowed selecting a glauconite fraction with a particle size of 0.045-0.1 mm, which is the most effective for the sorption of oil products. For this, the sorbent was thermally activated and modified using organic compounds. The glauconite samples were thermally treated at temperatures of 100, 600, and 1000 °C. To provide glauconite with hydrophobic properties, it was modified with stearic acid.

When the sorbents came into contact with water (duration 92 hours), it was found that with the mass fraction of stearic acid of 5 wt% the lowest weight loss was observed in all the three samples. The contact angle of wetting for sorbents is greater than 90°, which led to a change in the state of its surface. The obtained samples were not wetted with water and could remain on its surface for a long time. The interaction of oil and a hydrophobic sorbent showed that after seven minutes the particles of the sorbent penetrated the oil that also has a hydrophobic surface and can sorb a surfactant applied on the sorbent, which indicates the affinity of stearic acid to oil. A granular sorbent, thermally activated at a temperature of 1000 °C and modified with a cellulose-containing component, sorbed the oil for 2 minutes. The use of this modifier increased the sorbent porosity, which affected the sorption rate.

Keywords: glauconite, sorbent modification methods, hydrophobicity, oil spill clean-up.

For citation: Peregudov Yu. S., Mejri R., Gorbunova E. M., Niftaliev S. I. Glauconite-Based Sorbents for Skimming Oil and Oil Products. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(2): 257–265. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2852>.

Information about the authors

Yurii S. Peregudov, PhD in Chemistry, Associate Professor at the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation; e-mail: inorganic_033@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2129-3191>.

Rami Mejri, Postgraduate Student at the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, e-mail: mezhri@inbox.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4165-687X>.

Elena M. Gorbunova, PhD in Chemistry, Associate Professor at the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation; e-mail: lobanova8686@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3550-0115>.

Sabukhi I. Niftaliev, DSc in Chemistry, Professor, Head of Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation; e-mail: sabukhi@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7887-3061>.

✉ Sabukhi I. Niftaliev, e-mail: sabukhi@gmail.com

Kinetics of Atomic Hydrogen Evolution and Hydrogen Permeability of Ag–Pd Alloys in an Alkaline Medium

© 2020 N. D. Rodina, N. B. Morozova ✉, A. V. Vvedenskii

Voronezh State University,
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Homogeneous Ag–Pd alloys are effective catalysts for the cathodic evolution of hydrogen. They are characterised by high mechanical strength and are less susceptible to hydrogen embrittlement than metallic palladium. The aim of this study was to determine the kinetics of hydrogen evolution on palladium and its homogeneous alloys with silver in an alkaline aqueous solution, and to investigate their hydrogen permeability.

The behaviour of Pd and Ag–Pd alloys ($X_{\text{Pd}} = 15\text{--}80\text{ at\%}$) in a deaerated 0.1 M KOH aqueous solution was studied using cyclic voltammetry and double step anodic-cathodic chronoamperometry. Cyclic voltammograms for Pd and Ag80Pd were similar. However, when a small amount of silver ($\leq 20\text{ at\%}$) was introduced into palladium, the ionization rate of hydrogen decreased. A further increase in the concentration of silver in the alloy resulted in a complete suppression of the ionisation process. For Ag–Pd alloys with palladium concentrations below 30 at%, the voltammograms did not show any hydrogen ionization peaks. The dependencies of the peak ionisation current on the potential scan rate for all the studied alloys were linear and were extrapolated to the origin of the coordinates, which indicated that the process was complicated by solid-phase diffusion. The slopes of the lines for Ag60Pd and Ag50Pd alloys were higher than the slope for the Ag80Pd alloy, which indicated the presence of silver oxides on the surface. For all the studied electrodes the dependence of the peak current potential on the potential scan rate log linearly increased, which means that the electrochemical stage of atomic hydrogen ionization, which is complicated by solid-phase diffusion, is irreversible. The hydrogen permeability parameters of the alloys were calculated using potentiostatic cathodic and anodic current transients at different time intervals (1–10 sec.). The longer the hydrogenation time, the lower the current amplitudes on cathodic and anodic branches of the chronoamperograms. The hydrogen permeability parameters were calculated based on cathodic and anodic current transients linearised in the corresponding criteria coordinates, using the results of theoretical modelling of hydrogen injection and extraction for semi-infinite thickness electrodes. The phase-boundary exchange constant and the ionisation rate constant of atomic hydrogen were maximum for the alloy with the concentration of palladium of 80 at%. The hydrogen extraction rate constant changed linearly with the decrease in the concentration of palladium. The study determined that the values of hydrogen permeability for Ag–Pd alloys in alkaline solutions are lower than in acidic ones.

The determining stage of the hydrogen evolution reaction on Ag–Pd alloys ($X_{\text{Pd}} \leq 40\text{ at\%}$) in a 0.1M KOH solution is the electrochemical stage of atomic hydrogen ionization complicated by its diffusion in the solid phase. The hydrogen permeability parameters in Ag–Pd alloys are maximum, when the concentration of palladium is $\sim 80\text{ at\%}$. Therefore, such alloys can be used as materials for efficient hydrogen purification and storage.

Keywords: homogeneous Ag–Pd alloys; atomic hydrogen injection and extraction; hydrogen permeability; aqueous alkaline medium.

For citation: Rodina N. D., Morozova N. B., Vvedenskii A. V. Kinetics of Atomic Hydrogen Evolution and Hydrogen Permeability of Ag–Pd Alloys in an Alkaline Medium. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(2): 266–274. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2853>

Information about the authors

Natalia D. Rodina, 5th year student, Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: mnb@chem.vsu.ru.

Natalia B. Morozova, PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Voronezh

State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: mnb@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4011-6510>.

Aleksander V. Vvedenskii, DSc in Chemistry, Professor, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: alvved@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>.

✉ Natalia B. Morozova, e-mail: mnb@chem.vsu.ru