








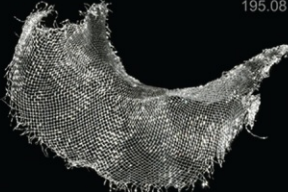

Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannyye Sredy i Mezhfaznyye Granitsy
PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том 23, № 2
Vol. 23, No. 2
2021

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

Конденсированные среды и межфазные границы

Рецензируемый научный журнал

Издается с января 1999 года

Выпускается 4 раза в год

Том 23, № 2, 2021

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

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

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

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

УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций. Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-78771 от 20.07.2020 г.

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по научным специальностям и соответствующим им отраслям науки: 02.00.01 – Неорганическая химия, 02.00.04 – Физическая химия, 02.00.05 – Электрохимия, 02.00.21 – Химия твердого тела (химические науки); 01.04.07 – Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

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

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

Дата выхода в свет 30.06.2021
Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 16,0
Тираж 40 экз. Заказ 332

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

Цена – свободная

Подписной индекс в объединенном
каталоге «Пресса России» 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, 2021

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

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

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

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

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

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

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

В. И. Васильева, д-р хим. наук, доцент (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)

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)

О. А. Козадеров, д-р хим. наук, доцент (Воронеж)

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

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

В. В. Никоненко, д-р хим. наук, профессор (Краснодар)

О. В. Овчинников, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

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

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

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

Е. А. Тутов, д-р хим. наук, доцент (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)

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)

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОР

Федоров П. П., Яроцкая Е. Г.
Диоксид циркония. Обзор

169

Колесников А. В., Агеенко Е. И.

Особенности разряда цинка в фоновом
растворе сульфата натрия в условиях
перемешивания

229

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

*Ахметханов Р. М., Чернова В. В., Шурина А. С.,
Лаздина М. Ю., Кулиш Е. И.*

Исследование структурообразования
в растворах смесей полимеров хитозан –
поливиниловый спирт

188

*Мамедли П. Р., Гасымов В. А., Даидиева Г.,
БабанлыД.*

Фазовые равновесия в четверной системе
Cu–Sb–S–I в области составов CuI–SbSI–SbI₃

236

Буи Х. В., Нгуен А. Т.

Золь-гель синтез, кристаллическая структура
и магнитные свойства нанокристаллического
ортоферрита празеодима

196

*Миттова В. О., Хороших А. О., Земченкова О. В.,
Рязанцев С. В., Маслов О. В., Корж Е. В.,
Рясная-Локинская Л. С., Алабовский В. В.*

Гендерные особенности липидного обмена

245

*Васильев М. Г., Васильев А. М., Изотов А. Д.,
Костин Ю. О., Шелякин А. А.*

Выращивание эпитаксиальных слоев
гетероструктур InP/InGaAsP на профили-
рованных поверхностях InP методом
жидкофазной эпитаксии

204

*Мыслицкая Н. А., Цибульникова А. В.,
Самусев И. Г., Слежкин В. А., Брюханов В. В.*
Динамика тепловой волны в сферической
замороженной капле воды с молекулами
эозина при фемтосекундном возбуждении
суперконтинуума

260

Григорян Г. С., Солoduха А. М.

Аномальное поведение динамической
электропроводности в полупроводниковой
сегнетоэлектрической керамике вблизи
температуры фазового перехода

212

*Оруджлу Э. Н., Алиев З. С., Джафаров Я. И.,
Ахмедов Э. И., Бабанлы М. Б.*

Термодинамическое исследование
теллуридов марганца методом
электродвижущих сил

273

Дохов М. П.

О пределах применимости уравнений Юнга

218

*Сырков А. Г., Кабиров В. Р., Помогайбин А. П.,
Нго Куок Кхань*

Электрофильно-нуклеофильные свойства
как фактор формирования антифрикционных
и гидрофобных свойств металлов,
поверхностно-модифицированных
аммониевыми и кремнийорганическими
соединениями

282

*Козлов Г. В., Магомедов Гас. М.,
Магомедов Гус. М., Долбин И. В.*

Структура углеродных нанотрубок
в полимерной матрице

223

Аннотации на английском языке

291



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Обзор

Обзорная статья

УДК 546.831 + 666.3 + 548.5

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>

Диоксид циркония. Обзор

П. П. Федоров✉, * Е. Г. Яроцкая

Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, д. 38, ГСП-1, Москва 119991, Российская Федерация

Аннотация

Представлен обзор по диоксиду циркония ZrO_2 , нахождению соединений циркония в природе, рассмотрены важнейшие мировые месторождения. Приведены физические и химические свойства ZrO_2 , рассмотрен полиморфизм оксида циркония, фазовые диаграммы систем с его участием. Выделены области применения его соединений: в автомобильной промышленности, электронной промышленности, энергетике и промышленной экологии, производстве оборудования и машиностроении, в производстве огнеупоров на основе циркония, а также керамики, эмалей, стёкол, в качестве сверхтвёрдого материала, в медицине, атомной энергетике и многих других областях человеческой деятельности. Кубическая модификация диоксида циркония, стабилизированная оксидами редкоземельных элементов, представляет собой ювелирный камень (фианит). Частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСДЦ) представляет собой универсальный конструкционный материал с очень высокой устойчивостью к распространению трещин. Твердые растворы оксидов РЗЭ, особенно скандия, обладают высокой кислородной проводимостью, что используется в сенсорах для измерения парциального давления кислорода и в топливных элементах. Уделено внимание термостойким оксидным керамическим материалам с низкой теплопроводностью, которые используются в качестве термостойких покрытий. Значительное внимание уделено второму по значению минералу диоксида циркония – бадделеиту (ZrO_2). Бадделеит находит широкое применение в производстве огнеупоров. Его добывают для получения металлического циркония. Приведены достижения советских и российских ученых по разработке технологий производства фианита и искусственного бадделеита.

Ключевые слова: фианит, бадделеит, циркон, керамика, твердые растворы, оксиды редкоземельных элементов, фазовые диаграммы, ядерное топливо с инертной матрицей

Благодарности: авторы признательны М. А. Борику, Ю. И. Головину, В. В. Гусарову, О. В. Альмяшевой, Е. В. Полянскому за обсуждение и Е. В. Черновой за помощь в оформлении рукописи.

Для цитирования: Федоров П. П., Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>

For citation: Fedorov P. P., Yarotskaya E. G. Zirconium dioxide. A review. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>

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

© Федоров П. П., Яроцкая Е. Г., 2021



1. Введение

Оксид циркония ZrO_2 был синтезирован в 1789 году. В 1892 на Шри-Ланке и в Бразилии был найден минерал бадделеит, а с 1900 года стабилизированная двуокись циркония уже широко использовалась в качестве тела накаливания для калильного освещения («колпачки Нернста»). С 20-х годов XX века тонны двуокиси циркония используются в качестве тугоплавкой керамики [1–7]. В настоящее время материалы на основе оксида циркония находят широкое применение в качестве монокристаллов, керамики – конструкционной и функциональной, пленочных покрытий, микроволокон и нанопорошков, композиционных материалов [8–35].

Крупные прозрачные кристаллы кубического диоксида циркония, стабилизированные примесями оксидов РЗЭ, кальция или других металлов, благодаря высокому показателю преломления и дисперсии применяются в ювелирном деле в качестве имитации алмазов. В СССР такие кристаллы получили название фианитов, сокращенное от названия Физического института Академии наук СССР, где они были синтезированы посредством оригинальной методики холодного тигля [9]. Частично стабилизированный двухфазный диоксид циркония (ЧСЦ) с небольшой концентрацией стабилизирующей добавки представляет собой материал с очень высокой трещиностойкостью, вследствие чего он используется, например, для изготовления режущих инструментов [10, 11].

Керамика на основе диоксида циркония (ZrO_2) – это универсальный конструкционный материал разнообразного назначения (<https://www.ceramtec.ru>), отличающийся тугоплавкостью и высокой коррозионной стойкостью [8, 12–18]. Заметим, что керамические изделия с диоксидом циркония значительно дороже, чем детали из керамики на основе оксида алюминия. Таким образом, циркониевая керамика используется для изготовления ответственных деталей, например, в атомной промышленности [36], в металлургии для желобов, стаканов при непрерывном разливе сталей, тиглей для плавки платиновых и редкоземельных элементов [19], труб, при изготовлении волоочильных инструментов для формования изделий из проволоки, в автомобилестроении для изготовления тормозных дисков высококлассных машин.

В авиационной и космической отрасли он незаменим – благодаря ему корабли выдерживают очень высокие температурные воздейст-

вия [16–17, 20–21, 28–31]. Применяется он и в медицине, например, для эндопротезирования головки искусственных тазобедренных суставов. И, наконец, в стоматологии он может проявить все свои самые лучшие качества в роли зубных протезов [22–23].

Твердые растворы на основе ZrO_2 со структурой флюорита являются твердыми электролитами, при нагревании обладают высокой кислородной электропроводностью, что делает эти материалы рабочим телом для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [10, 24–26]. Также они используются в других электрохимических устройствах, например, в сенсорах для измерения парциального давления кислорода. Высокая ионная проводимость коррелирует с низкой теплопроводностью [27], и пленки твердых растворов на основе ZrO_2 используются для создания теплоизолирующих (термобарьерных) покрытий, сочетающих термостойкость, очень низкую теплопроводность и высокую прочность [28–31].

Разрабатывается широкий ассортимент композиционных материалов различного типа с участием диоксида циркония [8, 13, 32–35]. Керамометаллические материалы используются, например, для соединения керамических и стальных деталей.

В последние годы возрос интерес к термостойким волокнам теплоизоляционного назначения (<https://www.ceramtec.ru>), [20, 37, 38] а также к нанопорошкам оксида циркония [39–41]. Нанопорошки являются гидрофильными, их поверхность покрыта адсорбированной водой [42]. Фирма NanoFormula (Эстония) выпускает нанопорошки NZirconiumOxide-01 (чистый ZrO_2 моноклинной структуры, средний размер частиц 20 нм, удельная поверхность 25 м²/г) и NZirconiumOxide-02 (тетрагональная сингония, стабилизирован 3–8 % Y_2O_3 , средний размер частиц 40 нм, удельная поверхность 40 м²/г). Области их применения обширны: функциональная керамика, высокочистые пигменты, фарфор, глазури, пирооптические элементы, в конденсаторах большой емкости, оптических носителях, в элементах, воспроизводящих изображения, в оптических затворах, в стеклах для стереотелевидения, в запоминающих устройствах, в абразивных материалах, изоляторах, в огнезащитных материалах, в рентгеновской технике, в высокотемпературных и коррозионноустойчивых компонентах, в соплах, в тиглях, в пьезоэлектрических элементах, в ионном обмене, фильтрах, в передающих элементах, в нагревающих

элементах, в ювелирных украшениях, в качестве добавок в топливо, в аккумуляторы (*nanoformula.tiu.ru*).

В данном обзоре рассмотрен диоксид циркония, его минералы, нахождение в природе, области применения, химические свойства, особенности изоморфизма и материалы на его основе.

2. Распространение в природе

Соединения циркония широко распространены в литосфере. По разным данным кларк (числа, выражающие среднее содержание химических элементов в земной коре, гидросфере, Земле, космических телах, геохимических или космохимических системах и др., по отношению к общей массе этой системы) циркония составляет от 170 до 250 г/т. Концентрация в морской воде $5 \cdot 10^{-5}$ мг/л.

Цирконий — литофильный элемент. В природе известны его соединения исключительно с кислородом в виде оксидов и силикатов. Несмотря на то, что цирконий — рассеянный элемент, насчитывается около 40 минералов циркония: циркон ($ZrSiO_4$) (67.1 % ZrO_2), бадделеит (ZrO_2), эвдиалит $(Na, Ca)_5(Zr, Fe, Mn)[O, OH, Cl][Si_6O_{17}]$ и др. Во всех месторождениях цирконию сопутствует гафний, который изоморфно замещает цирконий [43].

Циркон является самым распространенным циркониевым минералом. Он встречается во всех типах пород, но главным образом в гранитах и сиенитах. Наиболее крупные месторождения циркония расположены на территории США, Австралии, Бразилии, Индии. В России, на долю которой приходится 10 % мировых запасов циркония (3-е место в мире после Австралии и ЮАР), основными месторождениями являются: Ковдорское коренное бадделеит-апатит-магнетитовое в Мурманской области, Туганское россыпное циркон-рутил-ильменитовое в Томской области, Центральное россыпное циркон-рутил-ильменитовое в Тамбовской области, Лукояновское россыпное циркон-рутил-ильменитовое в Нижегородской области, Катугинское коренное циркон-пироксид-криолитовое в Читинской области и Улуг-Танзекское коренное циркон-пироксид-колумбитовое. Практически неограниченные запасы циркония сосредоточены в щелочных сиенитах Хибинского массива на Кольском полуострове, где этот металл входит в состав многих минералов, в частности эвдиалита. В промышленности исходным сырьём для производства циркония являются циркониевые концентраты с массовым содержанием диоксида

циркония не менее 60–65 %, получаемые обогащением циркониевых руд [1–6].

3. Полиморфизм

Диоксид циркония (ZrO_2) с температурой плавления около 2700 °С является одним из наиболее тугоплавких оксидов металлов. Его плотность равна 5.68 г/см³ при 20 °С. Он существует в трёх кристаллических формах: стабильной при стандартных условиях моноклинной (*m*) модификации (пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$), встречающейся в природе в виде минерала бадделеита [44, 45]; среднетемпературной тетрагональной (*t*) модификации (пр. гр. $P4_2/nmc$, $Z = 4$), метастабильной в нормальных условиях, и высокотемпературной кубической (*c*) типа флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) [46]. Данные о температурах фазовых переходов, определенные в различных работах, существенно отличаются (сводку см. в [47]). Области термодинамической стабильности фаз можно считать интервалы < 1170; 1170–2370; 2370–2680 °С [48]. Однако схема полиморфизма ZrO_2 до сих пор является предметом дискуссий [49].

Как моноклинная, так и тетрагональная структуры представляют собой искажения кубической структуры типа флюорита с координационными числами 7, 8 и 8 для этих структурных типов. Переход тетрагональной фазы в моноклинную является обратимым атермальным (т. е. не характеризующимся какой-то определенной температурой перехода) мартенситным превращением, связанным с большим температурным гистерезисом (~ 200 °С), изменением объема (~ 7 %) и большой сдвиговой деформацией (~ 15 %). При охлаждении превращение может носить взрывообразный характер [1, 50]. Это имеет очень существенное негативное значение с точки зрения технологии материалов на основе диоксида циркония. Как высокотемпературная кубическая, так и среднетемпературная тетрагональная модификации легко стабилизируются различными примесями.

Области устойчивости различных модификаций диоксида циркония существенно зависят не только от чистоты реактивов, но и от частичного давления кислорода. Восстановительная атмосфера приводит к образованию широкой области твердого раствора ZrO_{2-x} и стабилизирует кубическую модификацию как вверх, так и вниз по температуре (максимум на кривой плавления при 2800 °С и эвтектическое равновесие при 1460 °С и составе $ZrO_{1.86}$) [47]. Кислород-дефицитные образцы обладают черной

окраской и специфической собственной люминесценцией [51].

При высоком давлении появляется еще одна модификация ZrO_2 структурного типа $PbCl_2$ -котунита (ромбическая сингония, пр. гр. $Pnam$, $Z = 4$) [48].

4. Получение и химические свойства

Диоксид циркония может быть получен окислением металла, окислением тетрахлорида в атмосфере кислорода, прокаливанием термически нестойких соединений – оксихлорида, нитрата, оксалата и др., прокаливанием гидроокисей. В последнем случае сначала образуется аморфная двуокись циркония, превращающаяся в моноклинную при 450–480 °С, причем в качестве промежуточных фаз могут образовываться метастабильные в данных условиях кубическая и тетрагональная модификации [4].

Из водных растворов солей циркония, например, нитрата циркониила $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ легко осаждается гель $ZrO_2 \cdot nH_2O$ [52]. Однако обезвоживание его и освобождение от адсорбированных примесей – непростая задача. Помимо прямой термообработки, она решается методами гидротермальной обработки [53], распылительной сушки [54]. Диоксид циркония со сверхкислотными свойствами получают прокаливанием смеси гидроксида циркония с серной кислотой. Методом электроспиннинга из водного раствора смеси хлороксида циркония с поливиниловым спиртом были получены волокна диаметром 100–200 нм, которые после отжига при температуре выше 800 °С содержали только диоксид циркония [38]. Разработана технология получения ZrO_2 путем переработки цирконового концентрата с использованием фторидов аммония [55].

Сложные составы с участием оксида циркония получают разнообразными методами – сплавления в холодном тигле, спекания, соосаждения [56, 57], гидротермального синтеза [56, 58], плазмохимией [25–33, 40], золь-гель методом [59–61], методом химического горения [62, 63] и т. д.

Диоксид циркония при нагревании не полностью восстанавливается магнием; восстанавливается гидридом кальция до металлического циркония при 800 °С. При нагревании с оксидами кальция, стронция, бария и со щелочами, карбонатами щелочных металлов он дает метацирконаты. Легко растворяется в кипящей плавиковой кислоте с образованием гексафторциркониевой кислоты. Практически не разлагается

холодными и горячими соляной и азотной кислотами. Реакция с соляной кислотой идет, только если двуокись циркония тщательно измельчена. Реагирует с горячей концентрированной серной кислотой. Немного растворим в 50 % КОН. Не реагирует с хлором и бромом даже при высоких температурах. Не реагирует с галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов, металлическим натрием, кислородом, серой, селеном, теллуром. Не реагирует с водородом даже при 2000 °С и давлении 150 атм. При 1600 °С не реагирует с бериллием. Не реагирует с фтором при 100 °С, но при 525 °С полностью фторируется до тетрафторида циркония. Выше 300 °С реагирует с тетрахлорметаном, фосгеном с образованием тетрахлорида циркония, выше 600 °С в присутствии углерода – с хлором с образованием тетрахлорида циркония, выше 1400 °С – с углеродом с образованием карбида циркония, при нагревании до 1800 °С реагирует с бором с образованием боридов циркония и оксидов бора, при 550 °С – с безводным фтороводородом с образованием тетрафторида циркония, при 1000 °С – с сероуглеродом с образованием сульфида циркония. В электропечи реагирует с кремнием с образованием силицидов циркония. Не реагирует с расплавленным алюминием при температуре его плавления (660 °С), но при высокой температуре реакция идет с образованием оксида алюминия и интерметаллида циркония и алюминия. При нагревании с тетрахлоридом титана образует тетрахлорид циркония. При нагревании реагирует с гексафторсиликатами, образуя гексафторцирконаты [2–7]. Химическая активность диоксида циркония увеличивается при переходе в наносостояние.

5. Стабилизация кристаллической структуры и фазовые диаграммы

Если моноклинный диоксид циркония нагреть до ~ 1170 °С, то происходит его переход в тетрагональную форму, сопровождающийся заметным уменьшением объема. При охлаждении происходит обратный переход с большим переохлаждением, и формованные изделия, такие как волокна или керамические детали, разрушаются при термоциклировании. Это вызывает техническую необходимость стабилизировать кристаллическую структуру, чтобы исключить фазовые переходы, а именно, превратить моноклинную решетку в тетрагональную или кубическую, устойчивую в широком интервале температур. Стабилизация осуществляется

путем введения легирующих добавок с образованием твердых растворов за счет изоморфных замещений катионов. Такая стабилизация может осуществляться при изовалентном изоморфизме, например, в системе ZrO_2-CeO_2 , см. рис. 1 (диоксид церия кристаллизуется в кубической структуре флюорита и изоструктурен высокотемпературной модификации ZrO_2) [64]. Однако наиболее эффективны гетеровалентные изоморфные замещения [66–88]. В системах ZrO_2-MO ($M = Mg, Ca$) и $ZrO_2-R_2O_3$ (R – редкоземельные элементы) образуются широкие области кубических твердых растворов $Zr_{1-x}M_xO_{2-x}$ и $Zr_{1-x}R_xO_{2-0.5x}$ на основе высокотемпературной модификации ZrO_2 . Область их существования уходит в зону низких температур, в неравновесном состоянии – вплоть до комнатной. Кроме того, в ряде систем образование таких твердых растворов сопровождается и образованием максимумов на кривых плавления, т. е. высокотемпературной стабилизацией. На фазовых диаграммах эти твердые растворы распадаются при охлаждении по эвтектоидной схеме (рис. 2), и при низких температурах они термодинамически неустойчивы. Однако эти превращения (распад) сильно заторможены. Кроме того, в системах ZrO_2-MO и $ZrO_2-R_2O_3$ образуются упорядоченные флюоритоподобные фазы, ограничива-

ющие области флюоритовых твердых растворов, такие как $R_4Zr_5O_{12}$ (R – РЗЭ иттриевой подгруппы), $R_2Zr_2O_7$ типа пирохлора (R – РЗЭ цериевой подгруппы), $Ca_6Zr_{19}O_{44}$, $CaZr_4O_9$. Ряд упорядоченных фаз образуется в системе $ZrO_2-Sc_2O_3$, состав которых является предметом дискуссии [77, 78, 81]. В системе ZrO_2-CaO образуется также бинарное соединение – цирконат кальция $CaZrO_3$, плавящийся при $2300\text{ }^\circ\text{C}$ [65].

Наибольшее практическое распространение в качестве стабилизаторов получили оксиды CaO, MgO, Y_2O_3 [13]. Возможно совместное промышленное легирование кальцием и магнием при использовании дешевого доломитового сырья [89]. Стабилизация ZrO_2 при температуре обжига $1700-1750\text{ }^\circ\text{C}$ достигается при добавке 10 мол. % CaO или MgO , или 8 мол. % Y_2O_3 . Степень стабилизации ZrO_2 зависит от вида стабилизатора, его количества, температуры стабилизирующего обжига, количества примесей, содержащихся в диоксиде циркония, и других факторов. Уменьшение размеров кристаллитов приводит к расширению областей стабильности. Диоксид циркония, стабилизированный CaO и Y_2O_3 , менее склонен к дестабилизации, чем при стабилизации его оксидом магния. В присутствии влаги дестабилизация ускоряется [88,90].

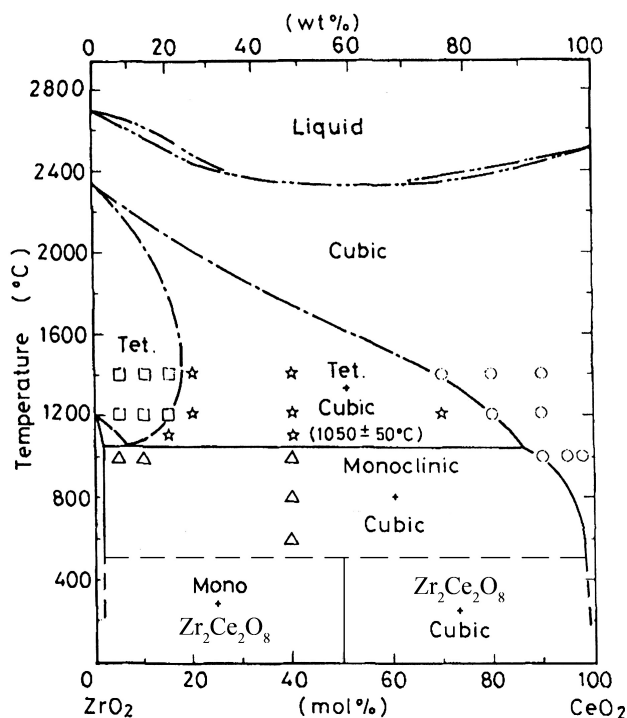


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ZrO_2-CeO_2 по данным [64, 65]

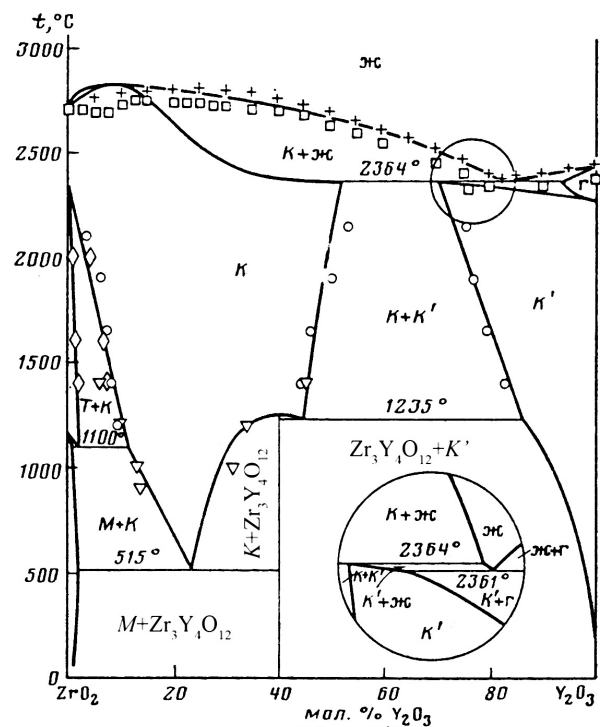


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $ZrO_2-Y_2O_3$ по данным [68]

Острый интерес к системам оксида циркония с оксидами иттрия (рис. 2) и особенно скандия определяется, в том числе, высокой анионной проводимостью флюоритовых твердых растворов, определяющей выбор материалов, основанных на них, в качестве рабочего тела топливных элементов [71–88, 91–93]. Актуальной является проблема устойчивости твердых растворов $Zr_{1-x}Sc_xO_{2-0.5x}$ и их относительно быстрой деградации (старения) в условиях эксплуатации [85, 91–93]. Для увеличения устойчивости твердого раствора используют солегирование – введение вместе со скандием добавок Y_2O_3 и других оксидов [72].

Изучение фазовых диаграмм с участием диоксида циркония столкнулось с большими трудностями вследствие тугоплавкости исследуемых объектов. Крупным достижением явилась разработка методики термического анализа с использованием солнечных печей, которая позволила получить достоверную информацию о кривых ликвидуса [94, 95]. Для построения фазовых диаграмм в реакционно-активных системах, содержащих тугоплавкие оксиды, использована оригинальная методика плавки в холодном тигле [36, 96].

В опубликованных вариантах фазовых диаграмм систем с участием диоксида циркония

имеются серьезные противоречия, вызванные в первую очередь недостаточным временем установления равновесия. Энергия активации катионной диффузии в этих системах очень велика и составляет около 400 кДж/моль [97, 98]. Ошибочность многочисленных исследований, посвященных исследованию фазовых равновесий в низкотемпературной области, продемонстрирована японскими исследователями из Tokyo Institute of Technology [73, 100], см. рис. 3. На многочисленных опубликованных «фазовых диаграммах» систем $(Zr,Hf)O_2 - R_2O_3$ при температурах ниже 1600 °C вместо равновесных фазовых областей изображены замороженные состояния (см., например, [76, 99]). В частности, результаты многочисленных исследований системы $ZrO_2 - Sc_2O_3$ в низкотемпературной области крайне противоречивы [71, 77–86]. Использование жидкой фазы (гидротермальный синтез) для ускорения достижения равновесия позволило получить наиболее надежные данные по системам $ZrO_2 - R_2O_3$ ($R = Er, Y, Sc$), $ZrO_2 - CeO_2$ [64, 71, 100].

Реальное поведение материалов в системах на основе диоксида циркония при охлаждении определяется в основном не равновесными фазовыми превращениями, а бездиффузионными

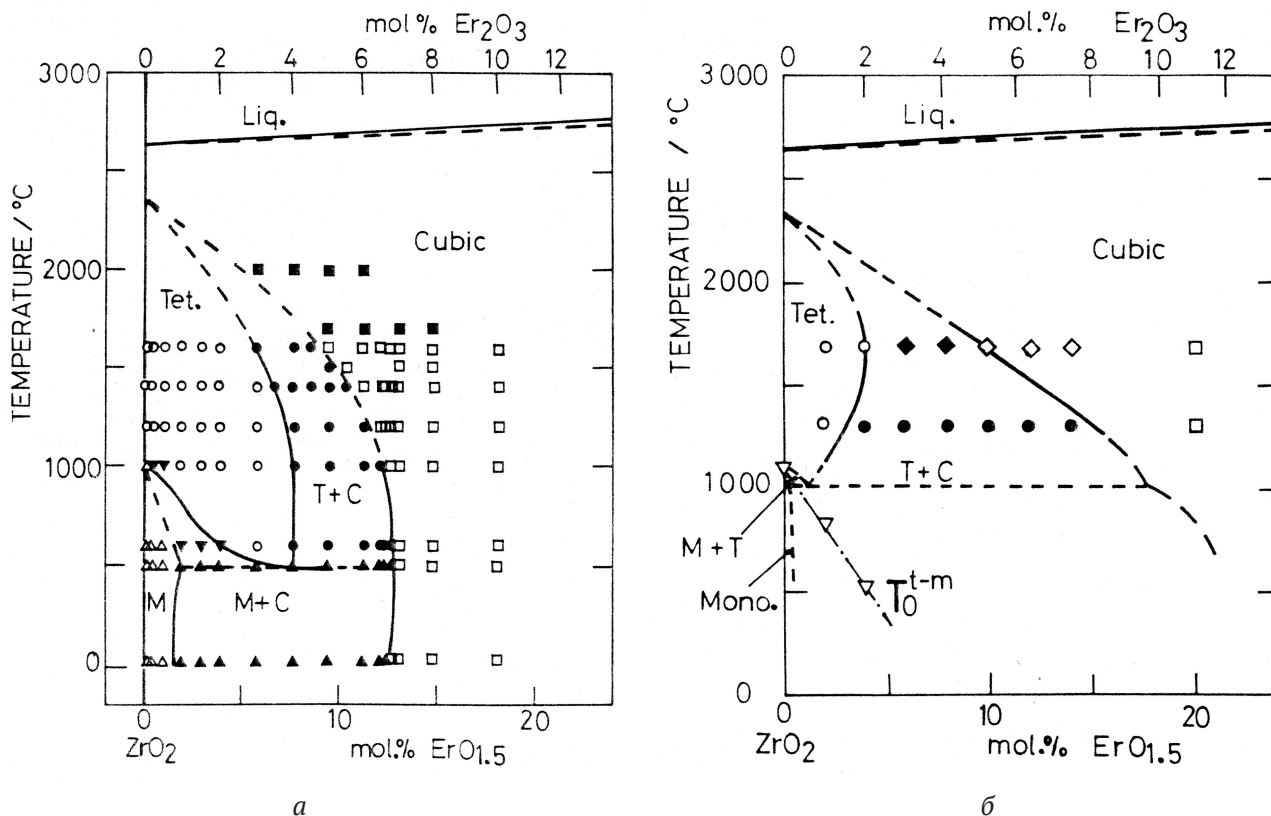


Рис. 3. Некорректный (а) и корректный (б) варианты фазовой диаграммы системы $ZrO_2 - Er_2O_3$ по данным [99] и [100] соответственно

фазовыми переходами. Соответственно огромное значение имеют т. н. метастабильные фазовые диаграммы, в которых вместо двухфазных областей присутствуют линии фазовых превращений мартенситного типа, см. рис. 3б (линия T_0^{t-m}). Эти переходы сопровождаются массовым двойникованием образцов. В охлажденных образцах бинарных оксидов в дополнение к фазам m , t , c , соответствующих полиморфам диоксида циркония, систематически присутствует также вторая тетрагональная фаза t' с малой степенью тетрагональности (отношение параметров элементарной ячейки $c/2a \sim 1.005$), а также фаза t'' , для которой сохраняется метрика кубической решетки ($c/2a = 1.000$) [71]. Тетрагональные искажения, соответствующие пр. гр. $P4_2/nmc$, обуславливаются смещениями в анионной подрешетке и, по-видимому, не затрагивают катионный мотив. Эти фазы появляются при закалке высокотемпературного кубического твердого раствора. Различия фаз t' , t'' и c отчетливо выявляются методом комбинационного рассеяния света [71, 73].

6. Фианиты

Введение двух- и трехвалентных катионов в решетку флюорита при формировании широких областей твердых растворов на основе кубической высокотемпературной модификации ZrO_2 сопровождается образованием анионных вакансий, которые представляют собой структурные дефекты. С увеличением концентрации твердых растворов происходит накопление вакансий, ассоциирующихся с примесными катионами меньшего заряда. Ближний порядок переходит в дальний при формировании упорядоченных флюоритоподобных фаз. Особенности структурных изменений прослеживаются методами рентгеновской дифракции [73], комбинационного рассеяния света [71, 73, 101–103], методом люминесцентной метки [87], высокотемпературной дифракции нейтронов [75], EXAFS [75], просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции [72, 77]. Метод комбинационного рассеяния света более чувствителен к структурным изменениям в решетке твердых растворов, чем метод рентгеновской дифракции [104].

Высокое содержание вакансий в легированных образцах приводит к резкому повышению анионной проводимости соответствующих твердых растворов. Концентрационные зависимости электропроводности проходят через максимум

при содержании около 10 мол. % R_2O_3 , достигая величин $5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [71]. Наивысшая электропроводность реализуется в системе $ZrO_2\text{--}Sc_2O_3$. Предложено много вариантов качественного объяснения таких зависимостей, но количественные модели отсутствуют. Заметим, что монокристаллические образцы твердых растворов на основе ZrO_2 имеют более высокую ионную проводимость, чем керамика того же состава. Это справедливо даже для керамики с пренебрежимо малой пористостью, и это – неожиданное обстоятельство, поскольку поверхностная проводимость обычно выше объемной вследствие облегченного движения ионов через межзеренные границы. Этот эффект связывается с отклонением к границам зерен керамики примесей (в частности, кремния) с образованием фаз с низкой электропроводностью [72].

Накопление в структуре как катионных дефектов замещения, так и анионных вакансий, обуславливает эффективное рассеяние фононов в кристаллах, что приводит к драматическому падению теплопроводности твердых растворов с повышением концентрации оксидов РЗЭ. При этом температурные зависимости теплопроводности приобретают вид, характерный для стекол, с монотонным падением при понижении температуры, в отличие от поведения кристаллов, для которых характерно наличие максимума теплопроводности при низких температурах [103, 105–106]. Высокая ионная проводимость коррелирует с низкой теплопроводностью [27]. Оценка теплопроводности образцов – это простейший способ отличить искусственные фианиты от алмазов, обладающих очень высокой теплопроводностью.

Стабилизация высокотемпературной кубической модификации двуокиси циркония с гранцентрированной ячейкой типа флюорита путем образования широких областей твердых растворов, не претерпевающих фазовых превращений до низких температур, позволяет выращивать монокристаллы соответствующего состава из расплава. Максимумы на кривых плавления этих твердых растворов облегчают получение монокристаллов высокого оптического качества. Старое название искусственного кубического ZrO_2 , стабилизированного различными примесями, – аркелит [3].

В 1970–1972 гг. в Физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР (ФИАН) был осуществлен прорыв в синтезе кристаллических материалов на основе ZrO_2 и HfO_2 , которые получи-

ли название фианитов [9]. Прорыв был достигнут разработкой новой технологии получения высокотемпературных диэлектрических кристаллов путем прямого индукционного плавления в холодном контейнере (skull melting) [107] с использованием радиочастотных генераторов (ВНИИТВЧ, Ленинград).

В рабочей зоне ростовых установок расположен «холодный» контейнер, представляющий собой водоохлаждаемый цилиндрический тигель, состоящий из нескольких медных пустотелых сегментов (рис. 4). В тигель загружается смесь ZrO_2 и оксида стабилизирующего элемента. Для стартового плавления в центральную часть тигля помещают небольшое количество металла (20–50 г), не загрязняющего расплав, например, Zr или Y. При запуске установки металл разогревается и плавится с образованием электропроводящей жидкой фазы, инициирующей плавление шихты. При этом расплавляется вся шихта, кроме гарниссажа – слоя толщиной 3–5 мм около стенок и у дна водоохлаждаемого тигля. При необходимости в расплав добавляют шихту с помощью специального устройства. С целью стабилизации границы расплав – гарниссаж расплав

обычно выдерживают перед началом кристаллизации в течение 0.1–1 час. Затем включают механизм протяжки и производят вертикальное опускание тигля с расплавом из инфлюэнтного участка электромагнитного поля со скоростью 2–30 мм/ч при таком одновременном снижении мощности генератора, чтобы температура остаточного расплава оставалась в заданных пределах. В результате синтеза образуется слиток кристаллов, покрытый снаружи слоем непроплавленной шихты и сверху стекловидной коркой остаточного расплава. При механическом воздействии слиток легко раскалывается с образованием кристаллов фианита столбчатой формы. Качество и выход бесцветного фианита в большой степени зависит от чистоты компонентов шихты. Из вредных примесей следует отметить SiO_2 . Иногда в бесцветном фианите наблюдается небольшой желтоватый оттенок, который может быть удален путем отжига кристаллов на воздухе при температуре выше 800 °С. Окрашенные кристаллы могут быть синтезированы с использованием в качестве компонента шихты некондиционного бесцветного фианита, предварительно измельченного в порошок. Этот прием особен-

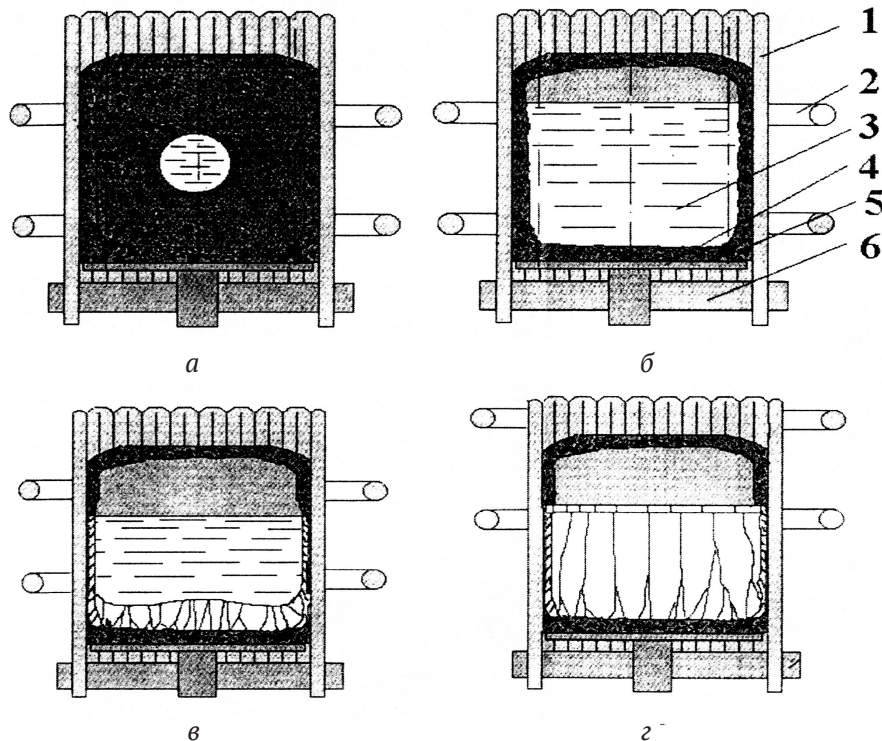


Рис. 4. Стадии синтеза кристаллов направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере с использованием прямого ВЧ-нагрева. *а* – стартовое плавление; *б* – наплавление и гомогенизация расплава; *в* – процесс роста кристаллов; *г* – полная кристаллизация объема расплава. 1 – стенки холодного контейнера; 2 – индуктор; 3 – расплав; 4 – охлаждаемое дно; 5 – гарниссаж; 6 – изолирующее кольцо

но эффективен при получении густо окрашенных кристаллов и позволяет удешевить производство.

Фианиты различного состава обладают высокой огнеупорностью и химической стойкостью. Температура плавления фианитов 2600–2750 °С. Они не окисляются и не испаряются при температурах более 2500 °С. До 300 °С фианит является диэлектриком, при температуре выше 300 °С приобретает заметную ионную проводимость. Твердость по шкале Мооса 8, микротвердость 14 000–20 000 МН/м², плотность 5.5–6 г/см³, дисперсия 0.059–0.065 [107, 108]. Окраска фианитов и их плотность определяются химическим составом. Черный цвет, имитирующий морион, получается при обжиге фианитов в вакууме или обработкой γ -излучением.

Из фианитов изготавливают оптические линзы, обеспечивающие высокую степень увеличения. Перспективен этот материал в химической промышленности, при изготовлении высокотемпературных нагревателей для работы в окислительных средах. Традиционное использование фианита в качестве ювелирного ограночного сырья основывается на высоких оптических свойствах, твердости и разнообразной окраске камней (табл. 1). Обрабатывают фианит в определенных кристаллографических направлениях, при огранке для повышения «игры» камня верхнюю площадку делают большой, а нижнюю часть камня увеличивают по высоте.

Промышленный выпуск фианита для ювелирных целей был начат в СССР в 1972 г. [9]. Аналогичный фианиту кристаллический материал,

имитирующий драгоценные камни, выпускают за рубежом под названием CZ – cubic zirconia. Названия «диамонеск» (США), «джевалит» (Швейцария), «циркония» (Австрия) устарели. Бытующее в России ювелирное название «циркон» является неграмотным. Большое количество фианитоподобного материала производят в странах Юго-Восточной Азии (Китай, Бирма, Таиланд, Гонконг). Под торговым названием «сиокс» на мировом рынке известны кристаллические материалы на основе ZrO₂ изумрудно-зеленого и сапфирово-синего цветов.

Во ВНИИСИМС (ныне закрытом Всероссийском институте синтеза минерального сырья) [109] были разработаны технологии синтеза фианитов различной окраски, в т. ч. полихромных кристаллов, имеющих в пределах одного кристалла разноокрашенные цветовые зоны. Плавление шихт различных составов производили последовательно в одном контейнере, причем перед плавлением каждого последующего состава шихты происходила частичная кристаллизация расплава шихты предыдущего состава.

7. Частично-стабилизированный диоксид циркония

Отдельным классом материалов на основе ZrO₂ является т. н. частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ) [10, 11]. При введении в диоксид циркония недостаточного для формирования кубической фазы количества стабилизатора формируется материал, содержащий тетрагональную фазу, как правило, вместе с моно-

Таблица 1. Цветовая гамма окрашенных фианитов в зависимости от вводимого хромофора [109]

Хромофор	Содержание, %	Цвет	Имитация природного камня
Y ³⁺	14–44	Бесцветный	Алмаз
Pr ³⁺	2–20	Темно-вишневый	Рубин
Ce ⁴⁺	2–20	Красно-бордовый	Рубин
Ce ³⁺	0.1–2	Желто-оранжевый	Падпараджа
Er ³⁺	1–5	Розовый	Воробьевит
Tb ³⁺	0.01–5	Желтый	Гелиодор
Pr ³⁺	0.1–2	Янтарный	Янтарь
Cu ²⁺	0.5–2	Темно-желтый	Цитрин
Ti ⁴⁺	0.1–2	Желто-коричневый	Гиацинт
Ni ²⁺	0.1–2	Светло-коричневый	Топаз
Ho ³⁺	0.1–5	Зелено-желтый	Демантоид
Fe ³⁺	0.01–0,8	Желто-зеленый	Хризолит
Tm ³⁺	1–5	Бледно-зеленый	Берилл
Nd ³⁺	0.1–1	Серо-зеленый	Гроссуляр
Dy ³⁺	3–5	Салатно-зеленый	Хризопраз
Cr ³⁺	0.1–1	Оливковый	Оливин

клинной или кубической. В системе ZrO_2 – Y_2O_3 частично-стабилизированный диоксид циркония формируется из расплава при содержании 2–5 мол. % оксида иттрия [110].

Кинг и Яворский [111] впервые заметили, что при нагреве (охлаждении) в стабилизированном оксидом магния двухфазном образце происходит обратимый $t \rightarrow m$ фазовый переход, который сопровождается изменением картины напряжений в зернах или вокруг зерен и влияет на микротвердость. Гарви, Ханнинк и Паски [10] предложили модель индуцированного напряжениями фазового перехода, повышающего прочность таких материалов. Механические напряжения у вершины растущей микротрещины инициируют фазовый переход, сопровождающийся локальным увеличением объема, и, соответственно, давления, возникающие напряжения сжатия ослабляют напряжения растяжения на вершине микротрещины, что стабилизирует трещину, замедляя её рост.

Образцы ЧСЦ обладают тонкой двойниковой доменной структурой, непрозрачны, характеризуются высокой микротвердостью (13.5–15.0 ГПа) и трещиностойкостью (порядка 6–13 МПа м^{0.5}). Аналогичными признаками обладают и материалы, содержащие другие фазы, например, смесь фаз t и t' с различной степенью тетрагональности ($c/2a$), составляющей 1.014–1.015 и 1.004–1.005 для t - и t' -фаз соответственно в системе ZrO_2 – Sc_2O_3 – Y_2O_3 [112]. Трансформируется при нагрузке фаза t .

Варьируя количества вводимого стабилизатора, можно добиться оптических эффектов, имитирующих природный опал. В частности, опалесцирующие полупрозрачные и непрозрачные кристаллы синтезированы в системе ZrO_2 – Y_2O_3 – Gd_2O_3 – Sm_2O_3 [109]. Аналогичный эффект был получен Полянским Е. В. введением в расплав микропримеси углерода [109]. Такие камни обычно обрабатывают в виде кабошонов. При введении в ZrO_2 различных люминофоров могут быть синтезированы опалесцирующие кристаллы соответствующих цветов. Возможно получение полосчатых опалесцирующих камней, в которых наблюдается чередование прозрачных и опалесцирующих слоев, как в природных агатах и ониксах. Образование таких полос связано с созданием в расплаве различных в структурном отношении слоев.

8. Бадделеит

Вторым важным по значению минералом диоксида циркония является бадделеит (ZrO_2).

Впервые найден в 1892 году на Шри-Ланке и в Бразилии. Назван в честь Джозефа Бадделея, описавшего минерал на Шри-Ланке. Бадделеит является акцессорным минералом в месторождениях карбонатитов, где встречается вблизи контактов щелочных пород с известняками. Характерен для карбонатитов Кольского полуострова и Карелии.

Является рудой циркония. Также используется в качестве сырья для керамической промышленности и производства огнеупоров. Добывается в России на Ковдорском месторождении в Мурманской области, в Бразилии и в ЮАР, где расположено крупнейшее месторождение бадделеита — Пхалаборва. Обычные примеси: HfO_2 — до 3 %, Fe_2O_3 — до 2 %, Sc_2O_3 — до 1 %.

Сингония бадделеита моноклинная: C_{2h}^5 — $P2_1/c$; параметры решетки: $a = 5.169$, $b = 5.341$, $c = 5.341$ Å; $\beta = 99^\circ 15'$. Кристаллы обыкновенно двойниковые, имеют пластинчатый вид. Кристаллическая структура представляет искаженную структуру CaF_2 . Zr находится по отношению к O в семерной координации при расстояниях Zr—O от 2.04 до 2.26 Å. Параллельно (100) слои из атомов O, расположенных по вершинам слегка искаженного квадратного мотива, чередуются со слоями, в которых атомы O образуют мотив из квадратов и треугольников; при этом атомы Zr находятся в семивершинниках, образуемых при наложении кислородных слоев обоих типов. Расположение атомов O почти по квадрату в одном из слоев столь мало искажено, что при повороте на 180° взаимное положение их практически совпадает; это объясняет частое двойникование кристаллов бадделеита по (100) [44]. Часто наблюдаются сложные двойники.

Образует ориентированные сростания с пироксеном, кристаллы которого эпитаксически нарастают на кристаллы бадделеита. Встречается в виде агрегатов, кристаллы частью радиально-волокнистые. Бадделеит имеет различный цвет — от бесцветного до железно-черного. В тонких осколках просвечивает. Твердость бадделеита 6.5. Спайность по (001) совершенная, по (010) и (110) — несовершенная.

При нагревании до 1100–1200 °C обратимо переходит в тетрагональную модификацию (руффит — ruffite); обратный переход осуществляется при 950–850 °C; температура перехода в тетрагональную модификацию повышается при наличии примеси SnO_2 . При 800 °C может растворять до 10 % SnO_2 .

Монокристаллы бадделеита в исследовательских целях могут быть получены при температуре до 1100 °С разными методами, в том числе гидротермальной кристаллизацией [113]. При выращивании из раствора в расплаве в качестве флюса могут быть использованы: фторид свинца, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [114], смеси фторидов щелочных металлов с оксидами ванадия или бора [109]. Кристаллы извлекают путем растворения флюса в кислоте.

ZrO_2 кристаллизуется при температуре около 450 °С из аморфного геля, выпадающего в результате обработки $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ аммиаком. Экзотермический эффект кристаллизации соответствует почти полной дегидратации. Однако при этом образуется метастабильная тетрагональная модификация, стабилизированная остаточной водой. Превращение в моноклинную модификацию связано с полным обезвоживанием и происходит выше 950 °С [115–116]. Во ВНИИСИМС [109] были разработаны практически значимые способы синтеза бадделеита путем одностадийного обжига аморфного ZrO_2 с добавкой минерализатора в атмосфере воздуха. В зависимости от количества минерализатора (фториды элементов II–III групп периодической системы) получаются конечные продукты с разным количеством примесей. Примесь корунда образуется при использовании в качестве минерализатора фторида алюминия. Порошкообразный бадделеит нашел применение в качестве наполнителя в резинах специального назначения и фторопластах для изготовления диэлектрических пленочных материалов.

До недавнего времени технологические керамики получали только из синтетического диоксида циркония, а природный бадделеит считался непригодным даже для получения огнеупоров из-за структурного полиморфизма диоксида циркония. Между тем важным для России является расширение ассортимента продукции, которую можно изготавливать из бадделеита. Головин, Жигачев и др. (Тамбовский ГУ) [8, 117–118] исследовали возможности нейтрализации включений кремния в бадделеите и показали принципиальную возможность синтеза высококачественной конструкционной керамики из отечественного природного диоксида циркония – бадделеита.

В результате ультратонкого помола очищенного бадделеита Ковдорского горно-обогатительного комбината на планетарной мельнице получены порошки с характерным размером кристаллитов, меньшим 20 нм. Измельченный бадделеит содержит до 80 % тетрагональной и

кубической фаз. Таким образом, показана возможность получения оксида циркония, содержащего метастабильные тетрагональную и кубическую фазу, на основе нетрадиционного сырья. Характерно, что тонкий помол синтетического диоксида циркония приводит к частичной аморфизации моноклинной фазы, но не вызывает изменение фазового состава порошка [119].

Исследовано влияние добавки многослойных углеродных нанотрубок на прочность и пластичность керамики с частично стабилизированной оксидом кальция тетрагональной структурой из бадделеита. Показано, что наряду с трансформационным упрочнением в синтезированных композитах эффективно срабатывают дополнительные механизмы торможения трещин, обусловленные армирующим действием углеродных нанотрубок. Получены образцы бадделеитовой керамики, модифицированной углеродными нанотрубками, с высокими эксплуатационными характеристиками, соответствующими требованиям, предъявляемым к высококачественным керамикам, синтезированным из традиционного импортного сырья – синтетического диоксида циркония.

Бадделеитовую керамику активно используют в качестве футеровки ванн для плавки стекла благодаря её химической стойкости и огнеупорности.

9. Атомная энергетика

Еще одна область потенциального применения материалов на основе диоксида циркония – ядерное топливо с инертной матрицей (ЯТИМ), представляющее собой керамическое ядерное топливо, равномерно распределенное в инертной матрице (английское аббревиатура IMF от слов Inert Matrix Fuel) [120–126]. Преимущества ЯТИМ перед традиционным урановым топливом заключаются в возможности более полного использования плутония, увеличении выгорания урана, возможности проводить трансмутацию «минорных» актинидов (Np, Am, Cm), снижении количества высокотоксичных радиоактивных отходов, подлежащих захоронению, и возможности захоронения отходов без их переработки.

Работы по созданию ЯТИМ были начаты в 50–60-х годах в США на основе систем $\text{ZrO}_2\text{-UO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-CaO-UO}_2$. В дальнейшем фазовый состав IMF подвергся корректировке с учетом требований, предъявляемых к материалу инертной матрицы, а именно: низкое сечение захвата нейтронов; высокая температура плавления (2500–

2800 °С); высокая теплопроводность; совместимость с делящейся топливной композицией и материалом оболочки ТВЭЛа; отсутствие фазовых превращений и аморфизации в диапазоне рабочих температур ядерной установки; высокая радиационная стойкость; высокая механическая прочность, достаточная упругость и твердость; низкая растворимость в горячей воде или других теплоносителях; стабильность в условиях захоронения; приемлемая стоимость.

Керамика на основе стабилизированной двуокиси циркония удовлетворяет большинству требований и позволяет получать изделия с высокой плотностью (более 95 % от теоретической). Однако она характеризуется низкой теплопроводностью. Кроме того, термодинамически нестабильные кубические твердые растворы подвержены фазовому разложению в жестких условиях эксплуатации. Перспективным вариантом является использование в качестве IMF фаз со структурной пироксидной типа $Zr_2R_2O_7$, где R – редкоземельные элементы цериевой подгруппы (см. рис. 5).

10. Заключение

ZrO_2 – соединение, на примере которого можно увидеть в концентрированном виде проявление основной материаловедческой триады:

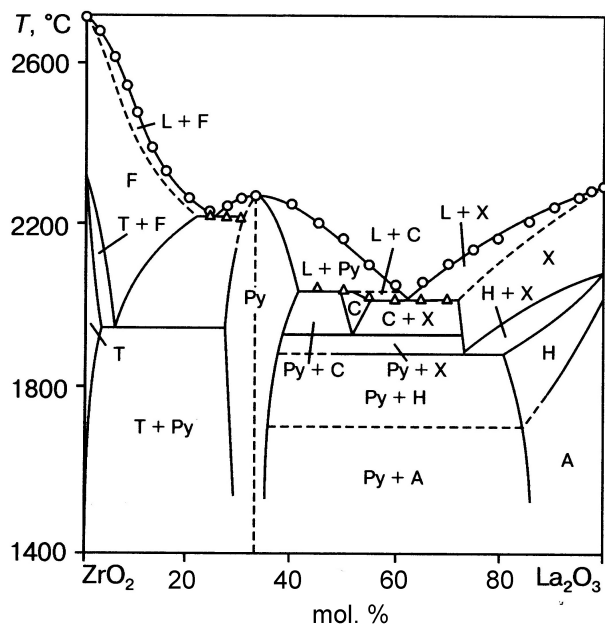


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы ZrO_2 – La_2O_3 по данным [94]. F и C – кубические фазы со структурой флюорита, Py – фаза со структурой пироксидной идеализированного состава $Zr_2La_2O_7$, T – твердый раствор на основе тетрагональной модификации ZrO_2 , A, H, X – твердые растворы на основе различных модификаций La_2O_3

состав – структура – свойства с последующим применением, причем выявляется важная информационная роль фазовых диаграмм. Фазы на основе диоксида циркония обладают таким сочетанием физико-химических характеристик, которые делают их в полном смысле слова полифункциональными материалами. Уникальным является обратимое преобразование энергии деформации в энергию фазового перехода у частично стабилизированного ZrO_2 , которое обуславливает удивительную стойкость к разрушению, характерную для этого материала. Наноразмер доменов, пронизывающих эти материалы и способствующих реализации индуцированного напряжениями фазового перехода, позволяет говорить о роли нанотехнологии в материаловедении. С точки зрения методологии это свидетельствует о необходимости дополнения триады еще одной переменной – дисперсностью, что было фактически предложено И. В. Тананаевым [127].

Гетеровалентные флюоритовые твердые растворы на основе ZrO_2 с переменным числом ионов в элементарной ячейке в полной мере сочетают признаки фаз с сильной нестехиометрией [128], такие как образование максимумов на кривых плавления [129], высокую ионную проводимость в сочетании с низкой теплопроводностью [27], образование упорядоченных низкотемпературных фаз. В этом они аналогичны фторидным твердым растворам, образующимся в системах MF_2 – RF_3 [130].

Прием стабилизации высокотемпературных модификаций гетеровалентными изоморфными замещениями, который привел к созданию фианитов, использован нами для стабилизации α - GdF_3 [131] и α - Na_2SO_4 [132] с выращиванием лазерных монокристаллов.

К числу нерешенных фундаментальных вопросов относятся фазовые равновесия при низких температурах в системах с ZrO_2 . Поскольку при понижении температуры время установления равновесия, контролируемое катионной диффузией, возрастает экспоненциально [133], исследование низкотемпературных равновесий – весьма сложная, а зачастую и неразрешимая задача. Низкотемпературными можно считать области, для которых время установления равновесия посредством сухого спекания составляет порядка 1 года. Для систем на основе оксидов циркония и гафния это около 1600 °С.

Использование растворителей, в частности, методики гидротермального синтеза, позволи-

ло существенно продвинулось в область низких температур в системах $ZrO_2-R_2O_3$ и ZrO_2-CeO_2 [64, 65, 71]. Однако в системе ZrO_2-CaO таких экспериментов [66] оказалось недостаточно, чтобы точно определить температуру эвтектоида [89, 134–135]. Термодинамическое моделирование не всегда оказывается надежным. В частности, температура эвтектоидного распада кубической фазы в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ различается по данным разных моделей на сотни градусов [68, 69, 136], а в работе [47] вообще опускается ниже абсолютного нуля, что противоречит третьему закону термодинамики. Можно ожидать, что использование солевых расплавов позволит добиться прогресса в этом вопросе.

Можно констатировать, что мы очень плохо представляем себе образование упорядоченных фаз в системах с ZrO_2 , их составы, структуры, области устойчивости, взаимоотношения с неупорядоченными твердыми растворами. Это отчетливо видно на примере результатов исследований систем ZrO_2-CaO , $ZrO_2-Sc_2O_3$. Как справедливо подчеркивал Беван в 1970 г. [77], мы не знаем истинной структуры и составов упорядоченных фаз, поскольку катионная решетка в исследованных образцах не показывает признаков упорядочения. В то время как анионная подрешетка упорядочивается, катионная за ней не успевает из-за чрезвычайно медленной катионной диффузии. Несмотря на активно проводившиеся за последние 50 лет исследования и накопленные результаты, это утверждение остается справедливым. Можно предположить, что предвестниками низкотемпературных упорядоченных фаз являются неравновесные фазы t' и t'' , систематически появляющиеся в образцах ЧСЦ. Заметим, что в системе $Ce_2O_3-CeO_2$, где упорядочение определяется только анионной диффузией, выявлена целая гомологическая серия упорядоченных фаз [137]. Аналогичные явления надо искать и в системах $ZrO_2-R_2O_3$. Интерес с точки зрения поиска упорядоченных фаз представляет система $ZrO_2-In_2O_3$ [138–139], поскольку оксид индия – кристаллохимический легкоплавкий аналог оксида скандия.

Характер фазовых превращений в низкотемпературных областях систем с ZrO_2 традиционно трактуется через концепцию метастабильных равновесий [71]. Однако вполне возможно, что соответствующие образцы находятся не в метастабильном, а в лабильном состоянии, уход от которого происходит чрезвычайно медленно. Практическая возможность использования

материалов, находящихся в лабильном состоянии, нарушает один из постулатов химической термодинамики [140].

Согласно третьему началу термодинамики понижение температуры приводит к уменьшению энтропии, уменьшению концентрации дефектов, распаду твердых растворов, так что низкотемпературная область может быть источником новых упорядоченных фаз, стехиометрических или близких к ним составов, которые могут стать основой новых функциональных материалов.

Заявленный вклад авторов

Авторы внесли равный вклад в составление обзора.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Sabbarao E. C. Zirconia - an overview. In: *Proc. First Int Conf.: Science and Technology of Zirconia*. Cleveland, Ohio; 1981. p. 1–24.
2. Atterer M., Balters H., Banse H., et al. Zirconium. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*. Teil 42. Berlin: Springer; 1958.
3. Блюменталь У. Б. *Химия циркония*. М.: ИИЛ; 1963.
4. Коровин С. С., Зимица Г. В., Резник А. М., Букин В. И., Корнюшко В. Ф. / под ред. Коровина С. С. *Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология*. Т. 1. М.: МИСИС; 1996. 376 с.
5. Раков Э. Г. *Цирконий*. Химическая энциклопедия в 5 т. Зефиоров Н. С. (гл. ред.). М.: Большая Российская энциклопедия; 1998(5). с. 384–783.
6. Nielsen R. *Zirconium and zirconium compounds*. Weinheim Germany: Wiley-VCH; 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a28_543
7. *Оксиды титана, церия, циркония, иттрия, алюминия. Свойства, применение и методы получения*. Новосибирск: Изд-во СО РАН; 2010. 246 с.
8. Жигачев А. О., Головин Ю. И., Умрихин А. В., Коренков В. В., Тюрин А. И., Родаев В. В., Дьячек Т. А. *Керамические материалы на основе диоксида циркония* / под общей редакцией Головина Ю. И. М.: Техносфера; 2018. 357 с.
9. Кузьминов Ю. С., Осико В. В. *Фианиты*. М.: Наука; 2001. 280 с.
10. Garvie R. C., Hannink R. H. J., Pascoe R. T. Ceramic Steel? *Nature*. 1975;258(5537): 703–704. <https://doi.org/10.1038/258703a0>

11. Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting. In: *Springer Handbook of Crystal Growth*. N.Y.: Springer; 2010. p. 433–477. https://doi.org/10.1007/978-3-540-74761-1_14
12. Stevens R. Engineering properties of zirconia. In: *Engineered Materials. Handbook, ASM International, Ceramics and Glasses*. 1991;4: 775–786.
13. Bocanegra-Bernal M. H., de la Torre S. D. Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics. *Journal of Materials Science*. 2002;37(23): 4947–4971. <https://doi.org/10.1023/a:1021099308957>
14. Boch P., Niepce J. C. *Ceramic materials: processes, properties and applications*. (eds.) ISTE Ltd; 2007. 573 p. <https://doi.org/10.1002/9780470612415>
15. Геодакян Д. А., Костанян А. К., Геоцкян О. К., Геодакян К. Д. Диоксидциркониевые термостойкие композиции. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2010;6: 11–15. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15483557>
16. Каблов Е. Н., Гращенков Д. В., Исаева Н. В., Солнцев С. С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы. *Российский химический журнал*. 2010;54(1): 20–24. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=14307270>
17. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период 2030 года. *Авиационные материалы и технологии*. 2012; S: 7–17. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18084815>
18. Головин Ю. И., Коренков В. В., Разливалова С. С., Родаев В. В. Физико-механические свойства пористых циркониевых керамик. *Деформация и разрушение материалов*. 2018;9: 16–22. <https://doi.org/10.31044/1814-4632-2018-9-16-22>
19. Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г., Кушченко И. А. Высокоогнеупорные тигли из стабилизированного диоксида циркония для индукционной плавки металлов платиновой группы, изготовленные методом вибролитья. *Литье и металлургия*. 2012;3(66): 166–168. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21801425>
20. Зимичев А. М., Соловьева Е. П. Волокно диоксида циркония для высокотемпературного применения (обзор). *Авиационные материалы и технологии*. 2014;3: 55–61. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21875161>
21. Akishin A. I. *Effects of space conditions on materials*. N-Y.: Nova Science Publ.; 2001. 199 p.
22. Kelly J. R., Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramics: An overview. *Dental Materials*. 2008;24(3): 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.005>
23. Manicone P. F., Iommetti P. R., Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *Journal of Dentistry*. 2007;35(11): 819–826. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2007.07.008>
24. Goodenough J. B. Oxide-ion electrolytes. *Annual Review of Materials Research*. 2003;33(1): 91–128. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091651>
25. Kendall K. Progress in solid oxide fuel cell materials. *International Materials Reviews*. 2005;50(5): 257–264. <https://doi.org/10.1179/174328005x41131>
26. Fergus J. F. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;162(1): 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.062>
27. Федоров П. П., Попов П. А. Принцип эквивалентности источников беспорядка и теплопроводность твердых тел. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2013;4(1): 148–159. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18964066>
28. Wu J., Wei X., Padture N. P., Klemens P. G., Gell M., García E., Miranzo P., Osendi M. I. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002;85(12): 3031–3035. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00574.x>
29. Schulz U., Leyens C., Fritscher K., Peters M., Saruhan-Brings B., Lavigne O., Dorvaux J.-M., Poulain M., Mévrel R., Caliez M. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. *Aerospace Science and Technology*. 2003;7(1): 73–80. [https://doi.org/10.1016/s1270-9638\(02\)00003-2](https://doi.org/10.1016/s1270-9638(02)00003-2)
30. Солнцев С. С. Эрозионностойкие влагозащитные терморегулирующие покрытия многофазной теплозащиты орбитального корабля «Буран». *Авиационные материалы и технологии*. 2013;S1: 94–124. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20423927>
31. Оковитый В. А., Пантелеенко Ф. И., Оковитый В. В., Асташинский В. М., Углов В. В., Шиманский В. И., Черенда Н. Н. Формирование и исследование плазменных порошковых покрытий из оксидной керамики, модифицированной высокоэнергетическими воздействиями. *Наука и техника*. 2018;17(5): 378–389. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2018-17-5-378-389>
32. Альмяшева О. В., Власов Е. А., Хабенский В. Б., Гусаров В. В. Термическая устойчивость и каталитическая активность композита аморфный Al₂O₃-нанокристаллы ZrO₂. *Журнал прикладной химии*. 2009;82(2): 224–229. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44517142>
33. Artemov S. A., Borik M. A., Volkova T. V., Gerasimov M. V., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Ryabochkina P. A., Tabachkova N. Y. Influence of growth and heat treatment conditions on lasing properties of ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃

crystals. *Optical Materials*. 2020;99: 109611. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109611>

34. Дресвянников А. Ф., Петрова Е. В., Хайрулина А.И. Технология получения бинарных оксидных систем алюминия и циркония. *Химическая технология*. 2017;18(8): 367–376. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29867439>

35. Дзясько Ю. С., Беляков В. Н., Стефаняк Н. В., Василюк С. Л. Анионообменные свойства композиционных керамических мембран, содержащих гидратированный диоксид циркония. *Журнал прикладной химии*. 2006;79(5): 778–782. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9219815>

36. Almjashv V. I., Barrachin M., Bechta S.V., Bottomley D., Defoort F., Fischer M., Gusarov V. V., Hellmann S., Khabensky V. B., Krushinov E. V., Lopukh D. B., Mezentseva L. P., Miassoedov A., Petrov Yu. B., Vitol S. A. Eutectic crystallization in the $\text{FeO}_{1.5}\text{-UO}_{2+x}\text{-ZrO}_2$ system. *Journal of Nuclear Materials*. 2009;389(1): 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.01.006>

37. Shidenkenni T. Y. Formation of unstabilized and yttria stabilized ZrO_2 fibers from a suspension of monodispersed ZrO_2 . *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2006;114(1331): 590–593. <https://doi.org/10.2109/jcersj.114.590>

38. Коренков В. В., Родаев В. В., Шуклинов А. В., Столяров Р. А., Жигачев А. О., Тюрин А. И., Ловцов А. Р., Разливалова С. С. Синтез и свойства многофункциональных керамических нановолокон, полученных методом электроспиннинга. *Вестник Тамбовского университета*. 2013;18(6-2): 3156–3159. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21106136>

39. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. *Химия и технология нанодисперсных оксидов*. М.: Академкнига; 2006. 309 с.

40. Иванов Ю. Ф., Туманов Ю. М., Дедов Н. В., Хасанов О. Л. Структура и фазовый состав наноструктурированного порошка на основе диоксида циркония, изготовленного методами плазмохимического синтеза. *Физика и химия обработки материалов*. 2012;5: 37–45. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18053701>

41. Пожидаева О. В., Корыткова Э. Н., Романов Д. П., Гусаров В. В. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава. *Журнал общей химии*. 2002;72(6): 910–914.

42. Альмяшева О. В., Уголков В. Л., Гусаров В. В. Термохимический анализ процессов десорбции и адсорбции воды на поверхности наночастиц диоксида циркония. *Журнал прикладной химии*. 2008;81(4): 571–575. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11517739>

43. *Геологический словарь*: в 2-х томах / под редакцией К. Н. Паффенгольца и др. М.: Недра; 1978.

44. Белов Н. В. Кристаллическая структура бадделеита (моноклинной ZrO_2). *Кристаллография*. 1960;5(3): 460–461.

45. Smith D. K., Newkirk H. W. The crystal structure of baddelyite (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2 . *Acta Crystallographica*. 1965;18(6): 983–991. <https://doi.org/10.1107/s0365110x65002402>

46. French R. H., Glass S. J., Ohuchi F. S., Xu Y.-N., Ching W. Y. Experimental and theoretical studies on the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO_2 . *Physical Review B*. 1994;49(8): 5133–5142. <https://doi.org/10.1103/physrevb.49.5133>

47. Chen M., Hallstedt B., Gauckler L. J. Thermodynamic modeling of the $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ system. *Solid State Ionics*. 2004;170(3-4): 255–274. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.017>

48. Haines J., Leger J.M., Atouf A. Crystal structure and equation of state of cotunnite-type zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1995;78(2): 445–448. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08822.x>

49. Горелов В. П. Высокотемпературные фазовые переходы в ZrO_2 . *Физика твердого тела*. 2019;61(7): 1346–1351. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.07.47849.383>

50. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A. V., Clarke D. R. The tetragonal monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009;92(9): 1901–1920. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>

51. Ashraf S., Irfan M., Kim D., Jang J.-H., Han W.-T., Jho Y.-D. Optical influence of annealing in nano and submicron-scale ZrO_2 powders. *Ceramics International*. 2014;40(6): 8513–8518. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.063>

52. Ivanov V. K., Kopitsa G. P., Baranchikov A. Ye., Sharp M., Pranzas K., Grigiriev S. V. Mesostructure, fractal properties and thermal decomposition of hydroxy zirconia and hafnia. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2009;54(15): 2091–2106. <https://doi.org/10.1134/s0036023609140022>

53. Альмяшева О. В., Федоров Б. А., Смирнов А. В., Гусаров В. В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2010;1(1): 26–36. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15648758>

54. Лямина Г. В., Илела А. Э., Качаев А. А., Амантай Д., Колосов П. В., Чепрасова М. . Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки. *Бутлеровские сообщения*. 2013;33(2): 119–123. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18938977>

55. Смороков А. А., Крайденко Р. И. Получение диоксида циркония с использованием фторидов аммония. *Ползуновский вестник*. 2017;3: 126–130. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30502289>
56. Веселова В. О., Юрлов И. А., Рябочкина П. А., Белова О. В., Дудукина Т. Д., Егорышева А. В. Синтез и люминесцентные свойства нанокристаллических твердых растворов $(1-x)\text{ZrO}_2-x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0.015-0.5$). *Журнал неорганической химии*. 2020;65(9): 1168–1173. <https://doi.org/10.31857/s0044457x20090214>
57. Oliveira A. P., Torem M. L. Influence of some precipitin variables on thermal behavior of $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2$ precipitated gels. *Journal of Materials Science*. 2000;35: 667–672. <https://doi.org/10.1023/a:1004796931837>
58. Смирнов А. В., Федоров Б. А., Томкович М. В., Альмяшева О. В., Гусаров В. В. Наночастицы со строением “ядро–оболочка”, формирующиеся в системе $\text{ZrO}_2-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях. *Доклады академии наук*. 2014;456(2): 171–173. <https://doi.org/10.7868/s0869565214140138>
59. Asadi S., Abdizadeh H., Vahidshad Y. Effect of crystalline size on the structure of copper doped zirconia nanoparticles synthesized via sol-gel. *Journal of Nanostructures*. 2012;2(2): 205–212. <https://doi.org/10.7508/JNS.2012.02.008>
60. Kicio H., Komameni S., Roy R. Preparation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by sol-gel route. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(2): 422–424. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06899.x>
61. Nandi C., Jain D., Grover V., Krishnan K., Banerjee J., Prakash A., Khan K. B., Tyagi A. K. $\text{ZrO}_2-\text{NdO}_{1.5}$ system: Investigations of phase relation and thermophysical properties. *Materials & Design*. 2017;121: 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.030>
62. Жуков А. В., Мин Т., Чижевская С. В., Меркушин А. О. Получение нанопорошков диоксида циркония. *Успехи химии и химической технологии*. 2013;27(6): 33–37. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20382880>
63. Abdala P. M., Craievich A. F., Fantini M. C. A., Temperini M. L. A., Lamas D. G. Metastable phase diagram of nanocrystalline $\text{ZrO}_2-\text{Sc}_2\text{O}_3$ solid solutions. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009;113(13): 18661–18666. <https://doi.org/10.1021/jp904584e>
64. Somiya Sh., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Revised phase diagram of the system $\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2$ below 1400 C. *Journal of the American Ceramic Society*. 1983;66(7): 506–510. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10591.x>
65. Thomson J. B., Armstrong A. R., Bruce P. G. An oxygen-rich pyrochlore with fluorite composition. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999;148(1): 56–62. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8347>
66. Stubican V. S., Ray S. P. Phase equilibria and ordering in the system ZrO_2-CaO . *Journal of the American Ceramic Society*. 1977;60(11-12): 534–537. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb14100.x>
67. Stubican V. S., Hink R. C., Ray S. P. Phase equilibria and ordering in the system $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*. 1978;61(1-2): 17–21. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09220.x>
68. Дегтярев С. А., Воронин Г. Ф. Расчет фазовой диаграммы в системе $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$. *Журнал физической химии*. 1987;61(3): 617–622.
69. Du Y., Jin Z., Huang P. Thermodynamic assessment of the $\text{ZrO}_2-\text{YO}_{1.5}$ system. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(7): 1569–1577. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07142.x>
70. Андриевская Е. Р. *Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония, иттрия с оксидами редкоземельных элементов*. Киев: Наукова думка; 2010.471 с.
71. Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application. *Solid State Ionics*. 1996;86-88: 1131–1149. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00386-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00386-4)
72. Borik M. A., Bredikhin S. I., Bublik V.T., et al. Structure and conductivity of yttria and scandia-doped zirconia crystals grown by skull melting. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017;100(1-12): 5536–5547. <https://doi.org/10.1111/jace.15074>
73. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Structural changes of scandia-doped zirconia solid solutions: Rietveld analysis and Raman scattering. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998;81(110): 2885–2893. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02710.x>
74. Arachi Y. High-temperature structure of Sc_2O_3 -doped ZrO_2 . *Solid State Ionics*. 2004;175(1-4): 119–121. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.025>
75. Liu Z.-G., Ouyang J.-H., Wang B.-H., Zhou Y., Li J. Preparation and thermophysical properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{Zr}_{x/2}\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;466: 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.147>
76. Pascual C., Duran P. Subsolidus Phase Equilibria and ordering in the system $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*. 1983;66(1): 23–28. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb09961.x>
77. Thornber M. R., Bevan D. J. M., Summerville E. Mixed oxides of the type MO_2 fluorite- M_2O_3 . V. Phase studies in the systems $\text{ZrO}_2-\text{M}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Sc}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Dy}$). *Journal of Solid State Chemistry*. 1970;1(3-4): 545–553. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90140-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90140-4)
78. Spiridonov F. M., Popova L. N., Popilskii R. Ya. On the phase relations and the electrical conductivity in the system $\text{ZrO}_2-\text{Sc}_2\text{O}_3$. *Solid State Ionics*. 1970;2(3):

430–438. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90102-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90102-7)

79. Ruh R., Garrett H. J., Domagala R. F., Patel V. A. The system zirconia-scandia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977;60(9-10): 399–403. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb15521.x>

80. Шевченко А. В., Майстер И. М., Лопато Л. М. Взаимодействие в системах $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при высоких температурах. СССР. *Неорганические материалы*. 1987;23: 1320–1324.

81. Зырин А. В., Редько В. П., Лопато Л. М., Шевченко А. В., Майстер И. М., Зайцева З. А. Упорядоченные фазы в системах $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$. Известия Академии наук СССР. *Неорганические материалы*. 1987;23: 1325–1329.

82. Sheu T.-S., Xu J., Tien T.-Y. Phase relationships in the $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ systems. *Journal of the American Ceramic Society*. 1993;76(8): 2027–2032. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb08328.x>

83. Hirano M., Kato E. Transformation of Sc_2O_3 -doped tetragonal zirconia polycrystals by aging under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Science*. 1999;34(6): 1399–1405. <https://doi.org/10.1023/A:1004583023044>

84. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. β -cubic phase transition of scandia-doped zirconia solid solution: Calorimetry, x-ray diffraction, and Raman scattering. *Journal of Applied Physics*. 2002;91(10): 6493–6498. <https://doi.org/10.1063/1.1471576>

85. Du K., Kim C.-H., Heuer A. H., Goettler R., Liu Zh. Structural evolution and electrical properties of Sc_2O_3 -stabilized ZrO_2 -aged at 850 C in air and wet-forming gas ambient. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008;91(5): 1626–1633. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02138.x>

86. Borik M. A., Bredikhin S. I., Kulebyakin A. V., Kuritsyna I. E., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Osiko V. V., Panov V. A., Ryabochkina P. A., Seryakov S. V., Tabachkova N. Yu. Melt growth, structure and properties of $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ solid solution crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2016;443: 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.03.004>

87. Agarkov D. A., Borik M. A., Volkova T. V., Eliseeva G. A., Kulebyakin A. V., Larina N. A., Lomonova E. E., Myzina V. A., Ryabochkina P. A., Tabachkova N. Yu. Phase composition and local structure of scandia and yttria stabilized zirconia solid solution. *Journal of Luminescence*. 2020;222: 117170. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117170>

88. Guo X., Schober T. Water incorporation in tetragonal zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004;87(4): 746–748. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00746.x>

89. Serena S., Sainz M. A. de Aza S., Caballero A. Thermodynamic assessment of the system $\text{ZrO}_2\text{-CaO-MgO}$ using new experimental results: Calcula-

tion of the isoplethal section MgO-CaO-ZrO_2 . *Journal of the European Ceramic Society*. 2005;25(5): 681–694. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.011>

90. Guo X. Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules. *Chemistry of Materials*. 2004;16(21): 3988–3994. <https://doi.org/10.1021/cm040167h>

91. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Beta-cubic phase transition of Scandia-doped zirconia solid solution calorimetry, X-ray diffraction, and Raman scattering. *J. Appl. Phys.*, 2002;91: 6493–6498. <https://doi.org/10.1063/1.1471576>

92. Hirano M., Kato E. Transformation of Sc_2O_3 -doped tetragonal zirconia polycrystals by aging under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Science* 1999;34: 1399–1405. <https://doi.org/10.1023/A:1004583023044>

93. Haering C., Roosen A., Schichl H., Schnoller M. Degradation of the electrical conductivity in stabilized zirconia system. Part. II: Scandia-stabilized zirconia. *Solid State Ionics*. 2005;176(3-4): 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.039>

94. Rouanet A. Contribution a l'etude des systems zircon-oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion. *Rev. Int. Hautes et Refract.* 1971;8: 161–180.

95. Noguchi T., Mizuno M., Yamada T. The liquifus curve of the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system as measured by a solar furnace. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1970;43(8): 2614–2616. <https://doi.org/10.1246/bcsj.43.2614>

96. Almjashev V. I., Barrachin M., Bechta S. V., Bottomley D., Defoort F., Fischer M., Gusarov V. V., Hellmann S., Khabensky V. B., Lopukh D. B., Mezentseva L. P., Miassoedov A., Petrov Yu. B., Vitol S. A. Phase equilibria in the $\text{FeO}_{1+x}\text{-UO}_2\text{-ZrO}_2$ system in the FeO_{1+x} -enriched domain. *Journal Nuclear Materials*. 2010;400(2): 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.02.020>

97. Sakka Y., Oishi Y., Ando K. Zr-Hf interdiffusion in polycrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-(Zr+Hf)O}_2$. *Journal of Materials Science*. 1982;17(11): 3101–3105. <https://doi.org/10.1007/BF01203471>

98. Сазонова Л. В., Глушкова В. Г., Кржижановская В. А. Синтез цирконатов неодима и празеодима. *Неорганические материалы*. 1990;26(9): 1630–1633.

99. Duran P. The system erbia-zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977;60(11-12): 510–513. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb14095.x>

100. Yashima M., Ishizawa N., Nama T., Yoshimura M. Stable and metastable phase relationships in the system $\text{ZrO}_2\text{-ErO}_{1.5}$. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(3): 510–513. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04052.x>

101. Александров В. И., Воронько Ю. К., Игнатьев Б. В., Ломонова Е. Е., Осико В. В., Соболев А. А. Исследование структурных превращений в твердых растворах на основе двуокиси циркония и гафния методом комбинационного рассеяния света. *Физика твердого тела*. 1978;20(2): 528–534.
102. Воронько Ю. К., Соболев А. А., Шукшин В. Е. Моноклинно-тетрагональный фазовый переход в оксиде гафния: исследования методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света. *Физика твердого тела*. 2007;49(10): 1871–1875. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20319985>
103. Агарков Д. А., Борик М. А., Кораблева Г. М., Кулебякин А. В., Курицына И. Е., Ломонова Е. Е., Милович Ф. О., Мызина В. А., Попов П. А., Рябочкина П. А., Табачкова Н. Ю. Влияние термообработки на теплопроводность монокристаллов твердых растворов на основе ZrO_2 , стабилизированных оксидами скандия и иттрия. *Физика твердого тела*. 2020;62(12): 2093–2100. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.12.50213.160>
104. Vasilevskaya A., Almjashveva O. V., Gusarov V. V. Peculiarities of structural transformations in zirconia nanocrystals. *Journal of Nanoparticle Research*. 2016;18: 188. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3494-y>
105. Попов П. А., Соломенник В. Д., Ломонова Е. Е., Борик М. А., Мызина В. А. Теплопроводность монокристаллических твердых растворов ZrO_2 – Y_2O_3 в интервале температур 50–300 К. *Физика твердого тела*. 2012;54(3): 615–618. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20322383>
106. Борик М. А., Волкова Т. В., Кулебякин А. В., Курицына И. Е., Ломонова Е. Е., Мызина В. А., Милович Ф. О., Рябочкина П. А., Табачкова Н. Ю., Зенцова А. И., Попов П. А. Теплопроводность кубических монокристаллов ZrO_2 , стабилизированных оксидом иттрия. *Физика твердого тела*. 2020;62(1): 191–195. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.01.48759.571>
107. Кузьминов Ю. С., Ломонова Е. Г., Осико В. В. *Тугоплавкие материалы из холодного тигля*. М.: Наука; 2004. 372 с.
108. Корнилов Н. И., Солодова Ю. П. *Ювелирные камни*. М.: Недра; 1986. 282 с.
109. Голенко В. П., Полянский Е. В., Яроцкая Е. Г., Яроцкий В. Г. *Бадделеит и флюорит. Синтез минералов*. Александров: ВНИИСИМС; 2000(2). 136–141.
110. Borik M. A., Lomonova E. E., Osiko V. V., Panov V. A., Porodnikov O. E., Vishnyakova M. A., Voron'ko Yu. K., Voronov V. V. Partially stabilized single crystals: growth from the melt and investigation of the properties. *Journal of Crystal Growth*. 2005;275(1-2): e2173–e2179. <https://doi.org/10.1016/j.jcrys-gro.2004.11.244>
111. King A. G., Yavorsky P. J. Stress relief mechanisms in magnesia and yttria-stabilized zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1968;51(1): 38–42. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1968.tb11825.x>
112. Агаркова Е. А., Борик М. А., Кулебякин А. В., Курицына И. Е., Ломонова Е. Е., Милович Ф. О., Мызина В. А., Осико В. В., Табачкова Н. Ю. Структура, механические и транспортные свойства кристаллов диоксида циркония, частично стабилизированного оксидами скандия и иттрия. *Неорганические Материалы*. 2019;55(7): 793–798. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19070029>
113. Кузнецов В. А., Сидоренко О. В. *Кристаллизация ZrO_2 - HfO_2 в гидротермальных условиях*. Кристаллография. 1968;13: 748–749.
114. Вильке К.-Т. *Выращивание кристаллов*. Л.: Недра; 1977. 600 с.
115. Альмяшева О. В., Уголков В. Л., Гусаров В. В. Термохимический анализ процессов десорбции и адсорбции на поверхности наночастиц диоксида циркония. *Журнал прикладной химии*. 2008;81(4): 571–575. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11517739>
116. Альмяшева О. В., Денисова Т. А. Состояние воды в нанокристаллах диоксида циркония, полученных в гидротермальных условиях, и ее влияние на структурные превращения. *Журнал общей химии*. 2017;87(1): 3–10. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28922459>
117. Головин Ю. И., Фарбер Б. Я., Коренков В. В., Тюрин А. И., Шуклинов А. В., Столяров Р. А., Жигачев А. О. Синтез и характеристика физико-механических свойств стабилизированной циркониевой керамики из природного бадделеита. *Вестник ТГУ*. 2012;17(3): 875–879. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17839540>
118. Жигачев А. О., Головин Ю. И. Наноструктурированная циркониевая керамика на основе отечественного сырья – бадделеита. *Российские нанотехнологии*. 2017;12(7-8): 71–79.
119. Scian A. N., Aglietti E. F., Caracoche M. C., Rivas P. C., Pasquevich A. F., Lopez Garcia A. R. Phase transformation in monoclinic zirconia caused by milling and subsequent annealing. *Journal of the American Ceramic Society*. 1994;77(6): 1525–1530. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb09752.x>
120. Degueldre C., Paratte J. M. Concepts for an inert matrix fuel, an overview. *Journal of Nuclear Materials*. 1999;274(1-2): 1–6. [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(99\)00060-4](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(99)00060-4)
121. Pöml P., Konings R. J. M., Somers J., Wiss T., de Haas G. J. L. M., Klaassen F. C. Inert matrix fuel. In: *Comprehensive Nuclear Materials*. 2012;3: 237–256. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-056033-5.00057-4>
122. Degueldre C. Zirconia inert matrix for plutonium utilization and minor actinides disposition in

- reactors. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;444: 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.203>
123. Ewing R. C., Weber W. J., Lian J. Nuclear waste disposal-pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides. *Journal of Applied Physics*. 2004;95(11): 5949–5971. <https://doi.org/10.1063/1.1707213>
124. Nästren C., Jardin R., Somers J., Walter M., Brendebach B., Actinide incorporation in a zirconia based pyrochlore ($Nd_{1-x}An_{0.2}Zr_2O_{7+x}$ (An = Th, U, Np, Pu, Am). *Journal of Solid State Chemistry*. 2009;182: 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.09.017>
125. Nandi C., Jain D., Grover V., Krishnan K., Banerjee J., Prakash A., Khan K. B., Tyagi A. K. ZrO_2 – $NdO_{1.5}$ system: Investigations of phase relation and thermophysical properties. *Materials & Design*. 2017;121: 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.030>
126. Nandi C., Jain D., Grover V., Dawar R., Kaity S., Prakash A., Tyagi A. ZrO_2 – $70 [Y_{1-x}Nd_x]O_{3.00185}$ as a potential candidate for inert matrix fuel: Structural and thermophysical property investigations. *Journal of Nuclear Materials*. 2018;510: 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.08.008>
127. Тананаев И. В., Федоров В. Б., Морохов И. Д., Малюкова Л. В. Основы физикохимии веществ в метастабильном ультрадисперсном состоянии и перспективы их использования. *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1984;20(6): 1026–1033.
128. Fedorov P. P. Heterovalent isomorphism and solid solutions with a variable number of ions in the unit cell. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2000;45: S268–S291. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13360696>
129. Федоров П. П., Соболев Б. П. Об условиях образования максимумов на кривых плавления твердых растворов в солевых системах. *Журнал неорганической химии*. 1979;24(4): 1038–1040.
130. Sobolev B. P. The rare earth trifluorides. Pt. 1. *The high-temperature chemistry of the rare earth trifluorides*. Barcelona: Inst. d’estudies catalans; 2000. 520 p.
131. Kaminskii A. A., Agamalyan N. R., Denisenko G. A., Sarkisov S. E., Fedorov P. P. Spectroscopy and laser emission of disordered GdF_3 - CaF_2 : Nd^{3+} trigonal crystals. *Physica Status Solidi (a)*. 1982;70(2): 397–406. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2210700206>
132. Цветков В. Б., Пройдакова В. Ю., Кузнецов С. В., Субботин К. А., Лис Д. А., Япрынцева А. Д., Иванов В. К., Федоров П. П. Выращивание монокристаллов $Yb:Na_2SO_4$ и исследование их спектрально-люминесцентных характеристик. *Квантовая электроника*. 2019;49(11): 1008–1011. <http://dx.doi.org/10.1070/QEL17107>
133. Федоров П. П. Применение третьего закона термодинамики к фазовым диаграммам. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(11): 1825–1844. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15249597>
134. Yin Y., Argent B. B. Phase diagrams and thermodynamics of the systems ZrO_2 – CaO and ZrO_2 – MgO . *Journal of Phase Equilibria*. 1993;14(4): 439–450. <https://doi.org/10.1007/bf02671962>
135. Wang K., Li Ch. H., Gao Y. H., Lu X. G., Ding W. Z. Thermodynamic reassessment of ZrO_2 – CaO system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009;92(5): 1098–1104. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.02942.x>
136. Jacobson N. S., Liu Z.-K., Kaufman L., Zhang F. Thermodynamic modeling of $YO_{1.5}$ – ZrO_2 system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004;87(8): 1559–1566. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01559.x>
137. Zinkevich M., Djurovic D., Aldinger F. Thermodynamic modeling of the cerium-oxygen system. *Solid State Ionics*. 2006;177(11–12): 989–1001. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.044>
138. Морозова Л. В., Тихонов П. А., Гушкова В. Б. Фазовые соотношения в системе ZrO_2 – In_2O_3 , синтез и физико-химические свойства твердых растворов. *Доклады Академии наук СССР*. 1983;183: 140–143.
139. Артамонова О. В., Альмяшева О. В., Миттова И. Я., Гусаров В. В. Спекание нанопорошков и свойства керамики в системе ZrO_2 – In_2O_3 . *Перспективные материалы*. 2009;9: 91–94. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11779849>
140. Fedorov P. P. Nanotechnology and material science. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020;11(3): 314–315. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-314-315>

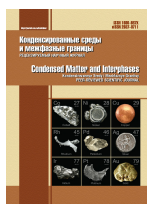
Информация об авторах

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, главный научный сотрудник Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: ppfedorov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>.

Яроцкая Евгения Григорьевна, к. х. н., н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: yar461@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6704-1964>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Поступила в редакцию 28.12.2020; одобрена после рецензирования 30.03.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.64

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3428>

Исследование структурообразования в растворах смесей полимеров хитозан – поливиниловый спирт

Р. М. Ахметханов, В. В. Чернова, А. С. Шуршина, М. Ю. Лаздина, Е. И. Кулиш✉

Башкирский государственный университет,
ул. Заки Валиди, 32, Уфа 450076, Российская Федерация

Аннотация

Целью данной работы является изучение структурообразования в растворах индивидуальных полимеров, а также их смесей друг с другом в буферных растворителях с различным pH. В работе использован образец хитозана (степень деацетилирования ~ 84 %, $M = 130\,000$), представляющий собой при растворении поликатион, и поливиниловый спирт ($\rho = 1.25\text{ г/см}^3$, $M = 5000$). В качестве растворителей использованы буферные системы на основе уксусной кислоты и ацетата натрия с pH = 3.8, 4.25 и 4.75. Для определения характеристической вязкости, степени структурирования, константы Хаггинса использовалась вискозиметрия. Для определения природы образуемых смесью изучаемых полимеров агрегатов использовали метод Кригбаума.

В ходе исследований было показано, что повышение pH используемого в качестве растворителя ацетатного буфера сопровождается сжатием макромолекулярного клубка (уменьшением значений характеристической вязкости), ухудшением качества растворителя (увеличением значений константы Хаггинса) и увеличением степени агрегации полимеров в растворе для полиэлектролита хитозана. При этом для растворов поливинилового спирта pH буфера практически не влияет на характер взаимодействия полимер – растворитель. Доказано, что смеси полимеров характеризуются усилением агрегационных процессов и понижением термодинамического качества растворителя по сравнению с растворами индивидуальных полимеров. В зависимости от типа образуемых агрегатов полимер-полимер (гомо- или гетеро-) меняется размер «объединенного» макромолекулярного клубка, характеризующийся значением характеристической вязкости для смеси полимеров, которое может лежать как выше (буферный растворитель с pH = 3.80), так и ниже (буферный растворитель с pH = 4.25 и 4.75) аддитивных значений. Установлено, что тип образуемых в растворах смесей полимеров агрегатов (гомо- или гетеро-) определяется не только термодинамическим качеством используемых растворителей, но и концентрацией полимеров в исходных растворах.

Ключевые слова: смеси полимеров, вискозиметрия, структурообразование, хитозан, поливиниловый спирт

Для цитирования: Ахметханов Р. М., Чернова В. В., Шуршина А. С., Лаздина М. Ю., Кулиш Е. И. Исследование структурообразования в растворах смесей полимеров хитозан – поливиниловый спирт. Конденсированные среды и межфазные границы. 2021;23(2): 188–195. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3428>

For citation: Akhmetkhanov R. M., Chernova V.V., Shurshina A.S., Lazdina M. Yu., Kulish E. I. Study of the formation of structures in solutions of chitosan polyvinyl – alcohol polymer blends. *Kondensirovannyye sredyimezhfaznyegranitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 188–195. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3428>

✉ Кулиш Елена Ивановна, e-mail: onlyalena@mail.ru

© Р. М. Ахметханов, В. В. Чернова, А. С. Шуршина, М. Ю. Лаздина, Е. И. Кулиш, 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Известно, что предыстория формирования полимерного материала из раствора может сказаться на ряде его характеристик: эластичности, прочности, термоустойчивости и многих других [1–4]. Связано это с тем, что даже после тщательного удаления растворителя природа и термодинамическое качество используемого растворителя, исходная концентрация полимеров в растворе, соотношение компонентов в смеси и т.д. влияют на свойства и структуру пленок или волокон, формирующихся из раствора [4–7]. Например, вследствие использования растворителей различного термодинамического качества по отношению к полимеру, в растворах создаются и различные надмолекулярные структуры, которые остаются в образующихся после удаления растворителей метастабильных системах и далее в твердой фазе [8]. Таким образом, даже в случае получения материалов из систем полимер-растворитель иерархия формирующихся структур, как в разбавленном растворе, так и в конденсированном состоянии, сложна и многообразна, не говоря уже о системах полимер-полимер-растворитель.

Учитывая это, становится понятна огромная важность изучения структурообразования полимеров, а также их смесей в растворах не только в связи с решением конкретных прикладных задач, но и с целью получения новых знаний о структуре полимера в растворе. Целью данной работы явилось изучение структурообразования в растворах индивидуальных полимеров (хитозана (ХТЗ) и поливинилового спирта (ПВС)), а также их смесей друг с другом. Выбор полимеров обусловлен их физиологической активностью [9], а также рядом свойств, таких как биосовместимость, биodeградируемость, атравматичность, высокая способность к сорбции, минимальный иммунный ответ организма и др. [10–17]. Сто-

ит отметить, что при растворении в кислых средах ХТЗ приобретает свойства полиэлектролита, а именно, поликатиона, что имеет важнейшее влияние на его физиологическую активность.

2. Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использован образец хитозана ХТЗ (производства ЗАО «Биопрогресс», Щелково), полученный щелочным деацетилизацией крабового хитина (степень деацетилирования ~ 84 %), $M = 130\,000$, представляющий собой при растворении поликатион (рис. 1а) и поливинилового спирта ПВС (рис. 1б), марки 11/2 производства ООО «Реахим» $\rho = 1.25\text{ г/см}^3$, $M = 5000$.

В качестве растворителя были использованы ацетатные буферы с $\text{pH} = 3.8$ (буферный раствор 1), 4.25 (буферный раствор 2) и 4.75 (буферный раствор 3). Ацетатный буфер готовили путем смешения 0.2 М уксусной кислоты и 0.2 М ацетата натрия: $\text{pH} = 3.8$ –12 и 88 мл, $\text{pH} = 4.25$ –32 и 68 мл, $\text{pH} = 4.75$ –60 и 40 мл соответственно.

Для определения характеристической вязкости $[\eta]$ полимер растворяли в ацетатном буфере (чтобы исключить эффект полиэлектролитного набухания для хитозана), в течение 24 часов при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Характеристическую вязкость определяли вискозиметрически согласно стандартной методике на вискозиметре Уббелодде при 25 °С [8] (экстрополяцией на нулевое значение, используя уравнения Хаггинса и Кремера), концентрацию полимера в растворе варьировали от 0.1 до 0.5 г/дл. Ошибка эксперимента составляла не более 1 %.

Степень структурирования раствора (δ) определяли по тангенсу угла наклона прямой экспериментальных зависимостей удельной вязкости растворов от концентрации полимера в растворе в логарифмических координатах [18] (рис. 2а).

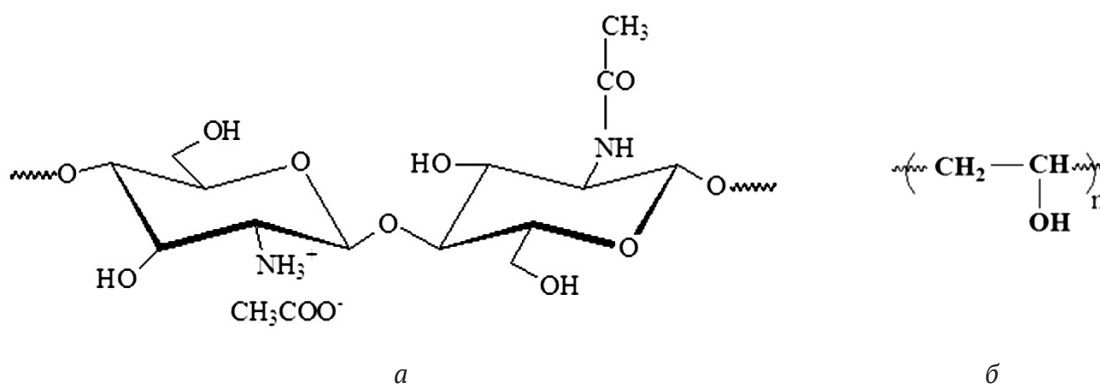


Рис. 1. Структурные формулы хитозана (а) и поливинилового спирта (б)

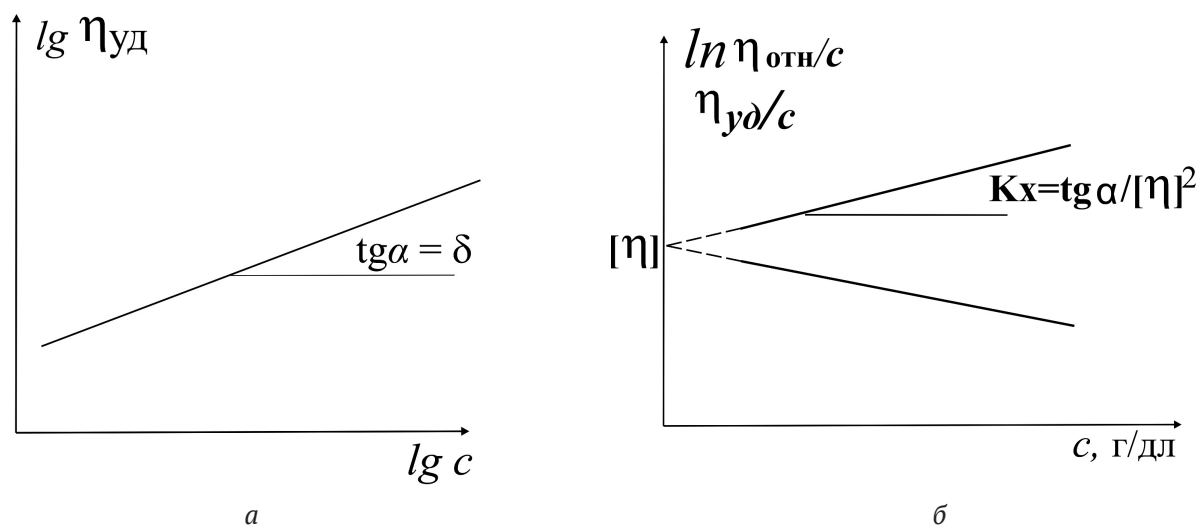


Рис. 2. Графические методы определения степени структурирования раствора (а) и константы Хаггинса (б)

Экспериментальные данные были проанализированы по методу Кригбаума: по уравнению Хаггинса:

$$\eta_{уд}/C = [\eta] + bC,$$

где $b = [\eta]^2 K_x$.

Параметр межмолекулярного взаимодействия для индивидуальных полимеров (b_{11}, b_{22}) находили как тангенс угла наклона прямолинейного участка зависимости приведенной вязкости от концентрации полимера (рис. 2б).

Затем, при каждой фиксированной концентрации, определяли экспериментальный параметр межмолекулярного взаимодействия ($b_{12(эксп)}$) для смеси по формуле:

$$b_{12(эксп)} = \frac{h_{уд.смеси} - [h]_1 C_1 - [h]_2 C_2 - b_{11} C_1^2 - b_{22} C_2^2}{2C_1 C_2}.$$

Путем сравнения $b_{12(эксп)}$ и $b_{12(теор)}$ находили параметр межмолекулярного взаимодействия Δb_{12} ($\Delta b_{12} = b_{12(эксп)} - b_{12(теор)}$; $b_{12(теор)} = (b_{11} b_{22})^{0.5}$). По характеру изменения Δb_{12} можно судить о типах образующихся ассоциатов: так положительные значения Δb_{12} свидетельствуют о наличии в растворе ассоциатов между разнородными макромолекулами, а отрицательные – о наличии гомоассоциатов.

3. Результаты и обсуждение

Изучение динамических свойств макромолекул в растворах, в частности их гидродинамического поведения, позволяет получить информацию о межмолекулярном взаимодействии. При описании вязкостных свойств разбавленных растворов, как правило, пренебрегают вза-

имодействием макромолекул и исходят из линейной зависимости приращения вязкости от концентрации полимерного раствора. В области перехода от разбавленным к полуразбавленным растворам (область кроссовера), где происходит смена механизма массопереноса и конформационного режима макромолекул – формирование флуктуационной сетки зацеплений, в соответствии с теорией скейлинга происходит отклонение от линейности концентрационной зависимости вязкости $\eta \sim c^\delta$. Это обнаруживается по изменению наклона соответствующей зависимости в двойных логарифмических координатах. Согласно общепринятым представлениям касательные к начальному и конечному участку этой зависимости пересекаются в области c^* , а тангенсы соответствующих углов наклона равны 1 и 15/4 [19, 20].

Действительно, как показали вискозиметрические исследования растворов ХТЗ и ПВХ в водных растворах с различным рН (буферный раствор 1 – рН = 3.80, буферный раствор 2 – рН = 4.25, буферный раствор 3 – рН = 4.75), представление зависимостей удельной вязкости полимерных растворов от концентрации в логарифмических координатах позволяет определить концентрацию c^* как то значение, начиная с которого экспериментальная кривая отклоняется от прямой линии. Обращает на себя внимание тот факт, что в случае растворов ХТЗ, имеющего полиэлектролитную природу, значение c^* изменяется с изменением рН среды (см. табл. 1).

Как видно из табл. 1, с увеличением рН водного раствора кроссовер наступает несколько позже, что свидетельствует о некотором умень-

Таблица 1. Характеристики изучаемых полимеров, полученные из вискозиметрических данных

Полимер	Растворитель	c^* , г/дл	δ	K_x	$[\eta]$, дл/г
ХТЗ	Буфер1 (рН = 3.80)	0.24	1.25	0.54	6.80
	Буфер2 (рН = 4.25)	0.26	1.28	0.60	5.70
	Буфер3 (рН = 4.75)	0.28	1.35	0.62	5.00
ПВС	Буфер1 (рН = 3.80)	–	1.10	0.80	0.50
	Буфер2 (рН = 4.25)	–	1.15	0.80	0.50
	Буфер3 (рН = 4.75)	–	1.20	0.81	0.49

шении размеров макромолекулярных клубков. Для растворов ПВС кроссовер в исследуемой области концентраций (до 1 г/дл) не наблюдается в связи с невысоким молекулярным весом ПВС.

Кроме того, при описании вязкостных свойств растворов полимеров следует учитывать возможность протекания обратимых агрегационных процессов, которые могут иметь место не только в области высоких концентраций, но и в области $c < c^*$.

Известно, что при трансляционном механизме массопереноса в агрегированных суспензиях вклад в вязкость вносят не отдельные частицы с объемом V_0 , а их агрегаты, объем которых $V(n)$ зависит не только от числа составляющих частиц n , но и от плотности их упаковки, характеризующей фрактальной размерностью D :

$$V(n) = V_0 n^{3/D}. \quad (1)$$

В результате неплотной упаковки частиц суспензии в агрегате их вклад в вязкость начинает зависеть от концентрации нелинейно:

$$\Delta\eta \sim \eta_0 c^\delta, \delta > 1. \quad (2)$$

Подобное рассуждение распространяется и на полимерные растворы при рассмотрении динамических свойств полимерных клубков с учетом эффекта исключенного объема (модель непротекаемых клубков) [18].

Обработка экспериментальных зависимостей удельной вязкости растворов полимеров от концентрации в двойных логарифмических координатах позволяет определить степенной показатель δ в скейлинговой зависимости (2), соответствующие значения которых представлены в табл. 1.

Сравнение полученных значений показывает, что во всех рассматриваемых случаях, значения скейлингового показателя превышают значения 1, что однозначно говорит о том, что процессы агрегации в полимерном растворе начинаются еще в области разбавленных растворов.

В табл. 1 приведены также значения характеристической вязкости и константы Хаггинса

(K_x) исследуемых полимеров, позволяющие судить о качестве используемых растворителей. Анализ этих данных для растворов ПВС и ХТЗ в буферных растворах с разным рН подтверждает выводы об ухудшении качества растворителя и уменьшении размеров клубков с увеличением рН в случае ХТЗ. Размеры клубков ПВС практически не изменяются при изменении рН среды, что и следовало ожидать, учитывая то, что ПВС полиэлектролитом не является.

При смешении равноконцентрированных растворов ХТЗ и ПВС можно ожидать как аддитивного поведения смесевых растворов, так и отклонений от аддитивности за счет перестройки структуры растворов полимеров, обусловленной, как разницей в природе (ХТЗ – полиэлектролит, ПВС – нет), так и за счет различия в молекулярной массе макромолекул. О повышении структурированности смесевых растворов по сравнению с растворами индивидуальных полимеров может свидетельствовать, в первую очередь, степень агрегации (δ).

Из представленных на рис. 3 данных видно, что полимерные смеси, как и растворы индивидуальных полимеров, представляют собой агрегированные системы во всех используемых буферах, вне зависимости от рН используемого растворителя, и при всех составах смесей ХТЗ : ПВС. При этом следует отметить, что значения степени агрегации всегда лежат выше аддитивных, что характеризует повышение межмолекулярных взаимодействия макромолекул. Однако наблюдается общая закономерность, при ухудшении термодинамического качества растворителя, т. е. при переходе к более щелочному буферу, наблюдаются более высокие отклонения от аддитивных значений.

Об увеличении структурированности раствора также свидетельствуют и данные по константе Хаггинса (рис. 4). Как видно из представленных данных, во всех используемых в работе растворителях (буферных системах) наблюдается отклонения значений от аддитивных.

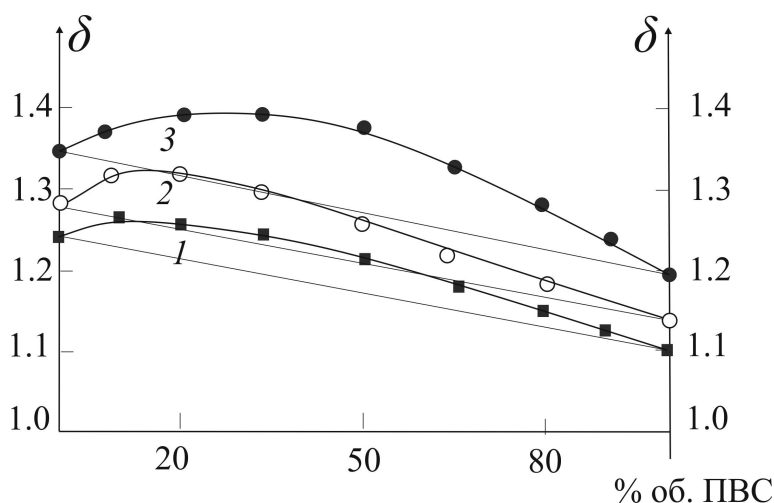


Рис. 3. Зависимость степени агрегации δ растворов ХТЗ–ПВС в буферном растворе 1 (1), в буферном растворе 2 (2), в буферном растворе 3 (3)

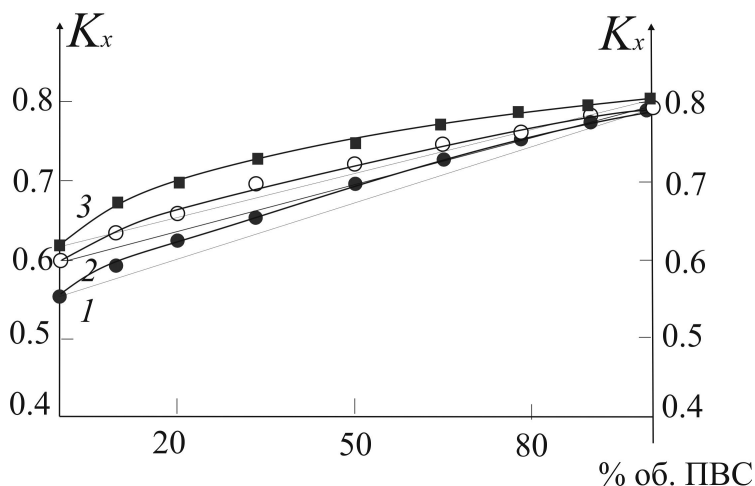


Рис. 4. Зависимость константы Хаггинса растворов ХТЗ–ПВС в буферном растворе 1 (1), буферном растворе 2 (2) и в буферном растворе 3 (3)

Значения степени агрегации и константы Хаггинса позволяют утверждать, что структурообразование в растворах при смешении полимеров увеличивается. Однако анализ зависимости характеристической вязкости (отражающей и конформационное состояние макромолекул) от состава смеси для растворов полимеров, свидетельствует о том, что характер образуемых агрегатов различен при использовании растворителей с разным рН (рис. 5).

Как видно из данных рис. 5, представляющих зависимость характеристической вязкости от состава смеси для растворов с разным рН, в более кислой среде (с рН = 3.8) происходит «разбухание» смешанных макромолекулярных клубков, в то время как в более щелочном буфере – 3, имеет

место «поджатие» клубков, о чем свидетельствует отрицательный характер отклонения характеристической вязкости от аддитивных значений.

Обработка вискозиметрических данных методом Кригбаума позволила определить природу образуемых смесью ПВС–ХТЗ агрегатов. При этом было обнаружено, что характер агрегатов в смеси полимеров зависит не только от рН используемого растворителя, но и от концентрации исходных растворов полимеров (рис. 6).

Так в буферах с рН = 4.25 и 4.75 имеет место только образование гомоагрегатов из макромолекул при всех исследуемых концентрациях исходных растворов ХТЗ и ПВС. Об этом свидетельствуют отрицательные значения параметра межмолекулярной агрегации (Δb_{12}) (рис. 6. б, в).

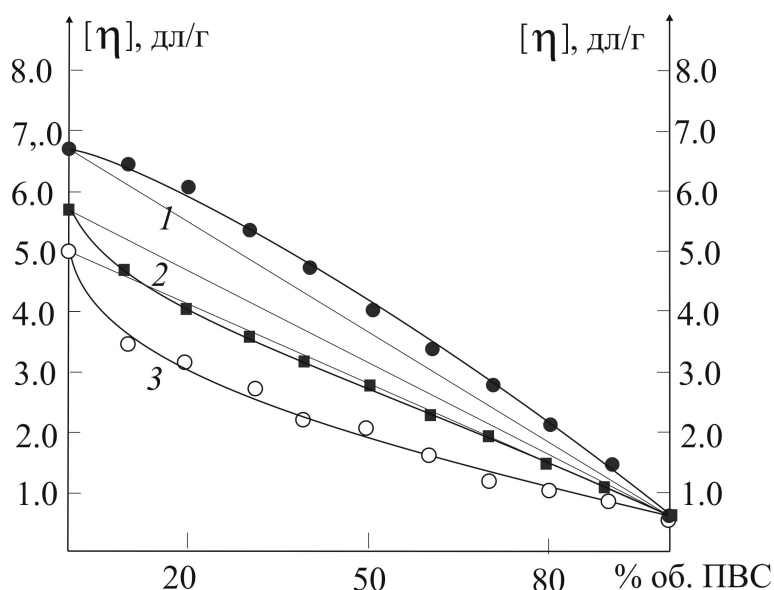


Рис. 5. Зависимость $[\eta]$ растворов ХТЗ-ПВС в буферном растворе 1 (1), в буферном растворе 2 (2), в буферном растворе 3 (3)

В случае более кислого раствора с $pH = 3.80$ наблюдается сложная зависимость значений параметра межмолекулярной агрегации от концентрации исходных растворов полимеров. Так, при концентрациях меньших и немного превышающих c^* , имеют место положительные значения Δb_{12} (рис 6, кривые 1, 2, 3), что свидетельствует об образовании смешанных ассоциатов, а при боль-

ших концентрациях исходных растворов ХТЗ и ПВС – отрицательные значения межмолекулярной агрегации (рис. 6, кривые 4, 5) и, соответственно, образование гомоагрегатов.

По всей видимости, в более кислом растворе при концентрациях немного превышающих кроссовер имеет место захват макромолекулами ХТЗ молекул ПВС с соответствующим образова-

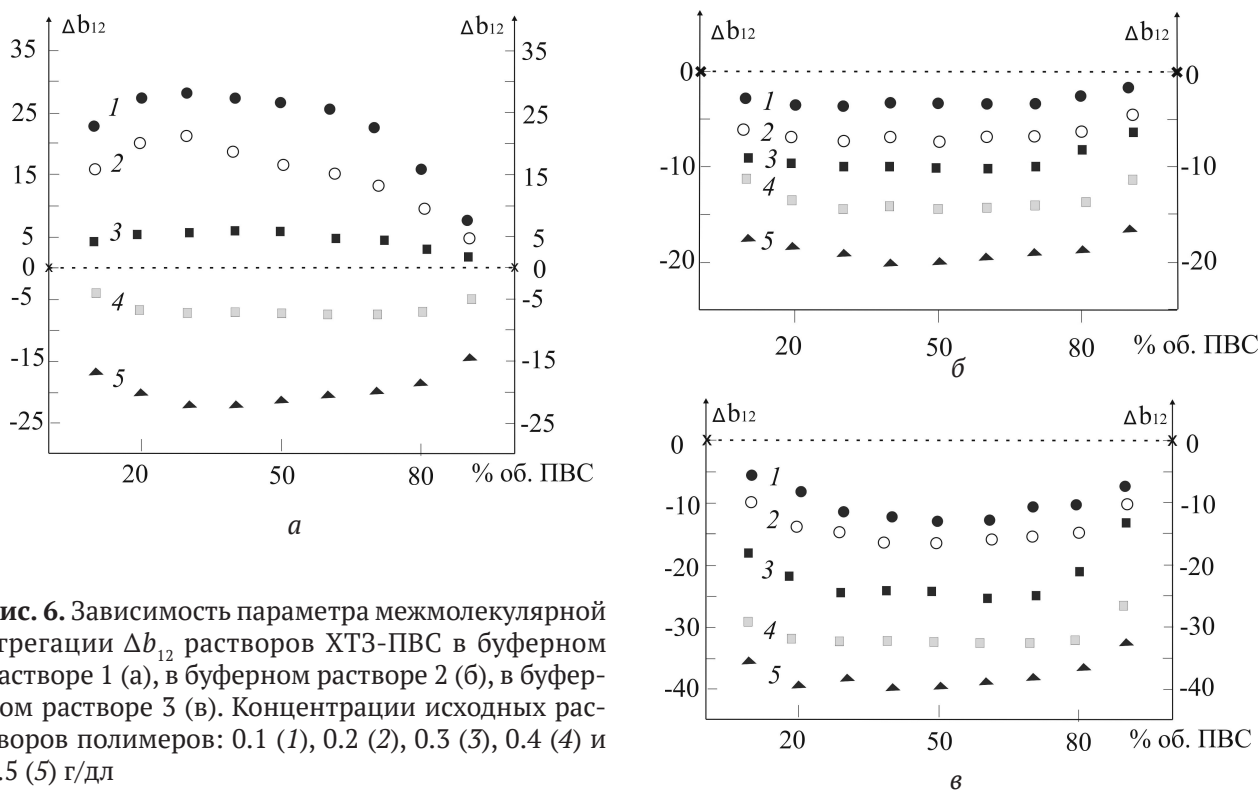


Рис. 6. Зависимость параметра межмолекулярной агрегации Δb_{12} растворов ХТЗ-ПВС в буферном растворе 1 (а), в буферном растворе 2 (б), в буферном растворе 3 (в). Концентрации исходных растворов полимеров: 0.1 (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4) и 0.5 (5) г/дл

нием гетероагрегатов. В более основных средах (буферные растворители 2 и 3) и при превышении c^* в буферном растворителе 1 макромолекулы ХТЗ поджаты, вследствие чего каждый из полимеров агрегируется отдельно друг от друга.

Таким образом, проведенные исследования позволяют констатировать, что и в случае растворов индивидуальных полимеров, и случае смесей их друг с другом, даже в области разбавленных и полуразбавленных растворов смесей полимеров, представляющих собой однофазный раствор без видимой поверхности раздела, возможно образование агрегатов из макромолекул. Тип образуемых агрегатов, в существенной мере определяется природой и термодинамическим качеством выбранного растворителя, а также концентрацией исходных растворов полимеров.

4. Выводы

1. Показано, что для растворов полиэлектролита ХТЗ повышение рН используемого в качестве растворителя ацетатного буфера сопровождается сжатием макромолекулярного клубка (уменьшением значений характеристической вязкости), ухудшением качества растворителя (увеличением значений константы Хаггинса) и увеличением степени агрегации полимеров в растворе. Для растворов ПВС рН раствора практически не влияет на характер взаимодействия полимер-растворитель.

2. Доказано, что для смесей полимеров характерно усиление агрегационных процессов и понижение термодинамического качества растворителя по сравнению с растворами индивидуальных полимеров. Размер «объединенного» макромолекулярного клубка (значение характеристической вязкости для смеси полимеров) при этом может лежать как выше (буфер 1 с рН = 3.80), так и ниже (буфер 2 с рН = 4.25 и буфер 3 с рН = 4.75) аддитивных значений, который определяется типом (гомо- или гетеро-) образуемых агрегатов полимер-полимер.

3. Установлено, что тип образуемых в растворах смесей полимеров агрегатов (гомо- или гетеро-) определяется не только термодинамическим качеством используемых растворителей, но и концентрацией полимеров в исходных растворах.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Matevosyan M. S., Askadskii A. A., Slonimskii G. L. Mechanical relaxational properties of polymer films as a function of the prehistory of their preparation from solutions. *Polymer Science U.S.S.R.* 1987;29(4): 843–850. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(87\)90457-6](https://doi.org/10.1016/0032-3950(87)90457-6)
2. Кулиш Е. И., Чернова В. В., Вильданова Р. Ф., Володина В. П., Колесов С. В. Влияние предыстории формирования пленочных образцов хитозана на процесс их ферментативного разложения. *Вестник Башкирского университета.* 2011;16(2): 339–340. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16461557>
3. Kulish E. I., Lazdina R. Yu., Shurshina A. S., Kolesov S. V., Zakharova E. M., Zakharov V. P. Structure formation as a method of forming physicomachanical characteristics of films obtained from aqueous solutions of certain polysaccharides. *Polymer Science, Series A.* 2021;63 (1): 54–62. <https://doi.org/10.1134/s0965545x21010053>
4. Alig I., Lellinger D., Skipa T. Influence of thermo-rheological history on electrical and rheological properties of polymer-carbon nanotube composites. In: *Polymer-Carbon Nanotube Composites.* 2011;295–328. <https://doi.org/10.1533/9780857091390.2.295>
5. Мазинов А. С., Тютюник А. С., Гурченко В. С. Изменение спектральных характеристик и проводимости пленок фуллерена в зависимости от типа растворителя. *Прикладная физика.* 2020;2: 64–70. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=43064333>
6. Городнякова И. С., Щербина Л. А., Будкуте И. А. Влияние состава осадительной ванны на структуру и свойства волокна, получаемого мокрым методом из растворов поли[акрилонитрил-со-метилакрилат-со-2-акриламид-2-метилпропансульфонокислоты] в апротонных и гидротропном растворителях. *Полимерные материалы и технологии.* 2020;6(4): 42–57. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-4-42-57>
7. Liu B., Zhang H., Ren J., Ma T., Yu M., Xie L., Lu D. Effect of solvent aromaticity on poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) chain solution behavior and film condensed state structure. *Polymer.* 2019;185(17): 121986. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121986>
8. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. *Введение в физико-химию растворов полимеров.* М.: Химия; 1978. 320 с.

9. Платэ Н. А., Васильев А. Е. *Физиологически активные полимеры*. М.: Химия; 1986. 296 с.

10. Anwar H., Ahmad M., Minhas, M. U., Rehmani S. Alginate-polyvinyl alcohol based interpenetrating polymer network for prolonged drug therapy, Optimization and in-vitro characterization. *Carbohydrate Polymers*. 2017;166: 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.080>

11. Timofejeva A., D'Este M., Dagnija L. Calcium phosphate/polyvinyl alcohol composite hydrogels: A review on the freeze-thawing synthesis approach and applications in regenerative medicine. *European Polymer Journal*. 2017;95: 547–565. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.048>

12. Matyjaszewski K., Möller M. Copper-mediated atom transfer radical polymerization. In: *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Elsevier Science; 2012;3: 377–428. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53349-4.00071-6>

13. Schmitz C., Auza L. G., Koberidze D., Rasche S., Fischer R., Bortesi L. Conversion of chitin to defined chitosan oligomers: current status and future prospects. *Marine Drugs*. 2019;17(8): 452. <https://doi.org/10.3390/md17080452>

14. Crini G. Historical review on chitin and chitosan biopolymers. *Environmental Chemistry Letters*. 2019;17: 1623–1643. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00901-0>

15. Shukla S. K., Mishra A. K., Arotiba O. A., Mamba B. B. Chitosan-based nanomaterials: a state-of-the-art review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2013;59: 46–58. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.04.043>

16. Keong L. C., Halim A. S. In Vitro models in biocompatibility assessment for biomedical-grade chitosan derivatives in wound management. *International Journal of Molecular Sciences*. 2009;10(3): 1300–1313. <https://doi.org/10.3390/ijms10031300>

17. Li J., Wu Y., Zhao L. Antibacterial activity and mechanism of chitosan with ultra high molecular

weight. *Carbohydrate Polymers*. 2016;148: 200–205. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.025>

18. Arinshtein A. E. Effect of aggregation processes on the viscosity of suspensions. *Sov. Phys. JETP*. 1992;74(4): 646–648. Режим доступа http://jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_074_04_0646.pdf

19. Doi M., Edwards S. F. *The theory of polymer dynamics*. New York: The Clarendon Press, Oxford University Press; 1986. 391 p.

20. Gennes P. G. de *Scaling concepts in polymer physics*. Ithaca, New York: Cornell University Press; 1979. 324 p.

Информация об авторах

Ахметханов Ринат Маснавич, д. х. н., доцент, декан, Башкирский государственный университет, Уфа, Российская Федерация; e-mail: rimasufa@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0016-0218>.

Чернова Валентина Витальевна, к. х. н., доцент, Башкирский государственный университет, Уфа, Российская Федерация; e-mail: my_life82@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3443-8911>.

Шурина Анжела Саматовна, к. х. н., доцент, Башкирский государственный университет, Уфа, Российская Федерация; e-mail: anzhela_murzagil@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6737-7265>.

Ладина Мария Юльевна, студент Башкирский государственный университет, Уфа, Российская Федерация; e-mail: mashalazdina@mail.ru.

Кулиш Елена Ивановна, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой, Башкирский государственный университет, Уфа, Российская Федерация; e-mail: onlyalena@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6240-0718>.

Поступила в редакцию 16.02.2021; одобрена после рецензирования 30.03.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 542.943:546.682'18'22

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3429>

Золь-гель синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства нанокристаллического ортоферрита празеодима

Х. В. Буи¹, А. Т. Нгуен²

¹Университет Сайгона, факультет естественных наук,
700000 Хошимин, Вьетнам

²Педагогический университет Хошимина, химический факультет,
700000 Хошимин, Вьетнам

Аннотация

В работе описан процесс получения нанокристаллического ортоферрита празеодима методом золь-гель синтеза с использованием водного раствора метанола в качестве соразтворителя. Однофазные нанокристаллы PrFeO₃ формировались путём отжига прекурсора при температурах 650, 750, 850 и 950 °С в течение 60 минут. Размер кристаллов, объём элементарной ячейки и коэрцитивная сила (H_c) нанокристаллического PrFeO₃ возрастают по мере увеличения температуры отжига. Полученный ортоферрит празеодима демонстрирует парамагнитные свойства при $H_c = 28 - 34$ Ое.

Ключевые слова: золь-гель синтез, метанол, ортоферрит празеодима, магнитные свойства

Для цитирования: Буи Х. В., Нгуен А. Т. Золь-гель синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства нанокристаллического ортоферрита празеодима. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 196–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3429>

For citation: Bui X. V., Nguyen A. T. Sol-gel synthesis, crystal structure and magnetic properties of nanocrystalline praseodymium orthoferrite. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 196–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3429>

✉ Нгуен Ань Тьен, e-mail: tienna@hcmue.edu.vn
© Х. В. Буи, А. Т. Нгуен, 2021



1. Введение

Наноразмерные металлооксидные полупроводники, в частности редкоземельные ортоферриты $AFeO_3$ ($A = La, Y, Pr, Sm, Ho$), хорошо изучены и находят применение в различных областях, таких как изготовление неорганических пигментов, оптических катализаторов, газовых сенсоров, магнитных материалов и электродов для Li^+ -ионных батарей [1-8]. Свойства подобных материалов зависят не только от размера частиц и морфологии, но и от содержания допанта и способа получения [5-9].

В последнее время для получения наноматериалов на основе ортоферритов $AFeO_3$ используются методы золь-гель синтеза. Данные методы обладают рядом преимуществ: низкая температура отжига, узкое распределение частиц по размеру, высокая чистота и простота синтеза силнолегированных материалов на основе $AFeO_3$ [1-3, 10-12]. Основная же проблема связана с выбором органического полимера, используемого для образования геля, что приводит к значительным временным затратам. Ранее [13-14] нами был произведён синтез нанокристаллического ортоферрита $AFeO_3$ ($A = Nd$ и Ho) со средним размером кристаллов порядка < 100 нм методом совместного осаждения в присутствии этанола посредством гидролиза катионов $A(III)$ и $Fe(III)$ в горячей воде ($T > 95$ °C). В качестве осадителя использовали 5 % раствор NH_3 . Дипольные моменты молекул метанола и этанола практически одинаковы ($\mu(C_2H_5OH) = 1.66$ Д, $\mu(CH_3OH) = 1.69$ Д) [15]. При этом они меньше, чем дипольный момент воды ($\mu(H_2O) = 1.85$ Д) [16]. В то же время вязкость CH_3OH ($5.9 \cdot 10^{-4}$ Па·с) ниже вязкости C_2H_5OH ($1.2 \cdot 10^{-3}$ Па·с) и значительно ниже, чем у органических полимеров [15]. Следовательно, катионы $A(III)$ и $Fe(III)$ хуже взаимодействуют в присутствии CH_3OH , чем в присутствии C_2H_5OH , что приводит к снижению размера частиц ортоферрита $AFeO_3$, полученного в результате золь-гель синтеза в присутствии метанола.

Настоящая работа посвящена исследованию и описанию синтеза, а также структурных и магнитных свойств нанокристаллического ортоферрита празеодима ($o-PrFeO_3$), полученного методом золь-гель синтеза в присутствии метанола.

2. Экспериментальная часть

Для синтеза нанокристаллического ортоферрита празеодима были использованы исходные растворители и химические соединения, приобретённые у следующих производителей:

лей: $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.8 %, Merck), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (99.6 %, Sigma-Aldrich), абсолютный метанол (99.7 %, плотность 0.792 г/мл), раствор аммиака (Xilong, 85 %, плотность 0.901 г/мл).

Смесь $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ с $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (молярное соотношение 1:1) растворяли в 50 мл растворителя H_2O-CH_3OH (1:1, V/V). Полученный раствор по каплям добавляли в круглодонную колбу, содержащую 150 мл кипящего соразвителя H_2O-CH_3OH ($T \sim 85$ °C). Постепенное добавление смеси $Pr(III)$ и $Fe(III)$ в соразвитель при температуре 85 °C ускоряет гидролиз и тем самым позволяет контролировать размер кристаллов ортоферрита $PrFeO_3$. Оптимальные условия описаны нами ранее в работах, посвящённых синтезу ортоферритов $LnFeO_3$ ($Ln = Y, La, Nd$) [17-19]. Полученный золь кипятили ещё в течение 30 минут, а затем охлаждали до температуры ~ 30 °C. При этом он приобретал жёлто-коричневый цвет. Кипячение позволяет сохранить объём растворителя и минимизировать токсичные испарения CH_3OH . Затем к смеси по каплям добавляли 5 % раствор NH_3 до достижения уровня $pH \sim 9 \div 10$ (определялся с использованием лакмусовой индикаторной бумаги). Полученную смесь перемешивали в течение 30 минут. После отделения в вакуум-фильтре осадки высушивали при температуре 50 °C в течение 3 часов и измельчали. В результате был получен жёлто-коричневый порошок (прекурсор для получения $o-PrFeO_3$).

Термогравиметрия (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проводились с использованием сухого воздуха при скорости нагрева 10 К·мин⁻¹ и максимальной температуре 950 °C в платиновых тиглях. Анализ проводился с использованием синхронного термического анализатора Labsys Evo – TG-DSC 1600 °C (Франция).

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов $PrFeO_3$ проводился с использованием рентгеновского дифрактометра D8-ADVANCE (Германия) (CuK_α излучение, $\lambda = 1.5406$ Å, диапазон углов $2\theta = 10-75^\circ$, шаг сканирования 0.019 °/с). Размер кристаллов (D_{XRD} , нм) образцов $PrFeO_3$ определялся по формуле Шеррера, параметры кристаллической решетки (a, b, c, V) рассчитывались способом, описанным в работах [12, 19-20]. Фазовый состав определялся методом Ритвельда в программе Fullprof.

Количественный состав и распределение химических элементов (Pr, Fe, O) по поверхности образца исследовалось посредством энергодие-

сперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с использованием сканирующего электронного микроскопа FE-SEM S-4800 (Япония). Количественный элементный состав определялся как среднее для значений, полученных в пяти разных точках каждого образца.

Размер кристаллов и морфология полученных образцов PrFeO_3 определялись посредством просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа Joel JEM-1400 (Япония). Распределение частиц по размеру определялось с помощью программного обеспечения IMAGE J.

Петля гистерезиса и магнитные свойства, в том числе коэрцитивная сила (H_c , Ое), остаточная намагниченность (M_r , эме/г) и намагниченность насыщения (M_s , эме/г), были зарегистрированы с помощью магнитометра MICROSENE EV11 с вибрирующим образцом под действием магнитного поля в диапазоне от $-21\ 000$ Ое до $+21\ 000$ Ое.

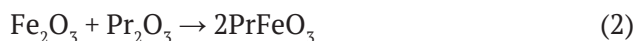
3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены кривые ТГА и ДСК, полученные для прекурсоров нанокристаллического $\alpha\text{-PrFeO}_3$. Общая потеря массы при температуре до $950\ ^\circ\text{C}$ составляет 23.67 %. Это свидетельствует о формировании связей между катионами Pr(III) и Fe(III) и присутствии CH_3^- группы в осадке [21]. И действительно, если бы осадок содержал только $\text{Pr}(\text{OH})_3\downarrow$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$, потеря

массы, рассчитываемая по формуле (1), составила бы 18.07 %.



Потеря массы, вызванная разрушением связей $\text{M}^{3+}-\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Pr}, \text{Fe}$), соответствует экзотермическому пику при $270.56\ ^\circ\text{C}$ на кривой ДСК (рис. 1). Эндотермическим пикам при 113.37 и $358.52\ ^\circ\text{C}$ соответствуют обезвоживание и разложение гидроксидов празеодима (III) и железа (III). Аналогичные результаты были получены в более ранних исследованиях [13, 19] для ортоферритов HoFeO_3 и NdFeO_3 . Экзотермическому пику при $617.31\ ^\circ\text{C}$ соответствует фазообразование ортоферрита PrFeO_3 из Pr_2O_3 и Fe_2O_3 , протекающее в соответствии с формулой (2). Такой вывод хорошо согласуется с изменением массы на кривой ТГА (при температуре выше $\sim 650\ ^\circ\text{C}$ заметных изменений в массе образца не наблюдается). Исходя из результатов ТГА и ДСК, проводился отжиг образца при температурах $650, 750, 850$ и $950\ ^\circ\text{C}$ в течение 60 минут с целью определить структурные свойства кристаллов PrFeO_3 посредством РФА.



На рис. 2 представлены дифрактограммы прекурсора ортоферрита празеодима после отжига при различных температурах в течение 60 минут. В результате была получена орторомбическая фаза PrFeO_3 . Все наблюдаемые пики

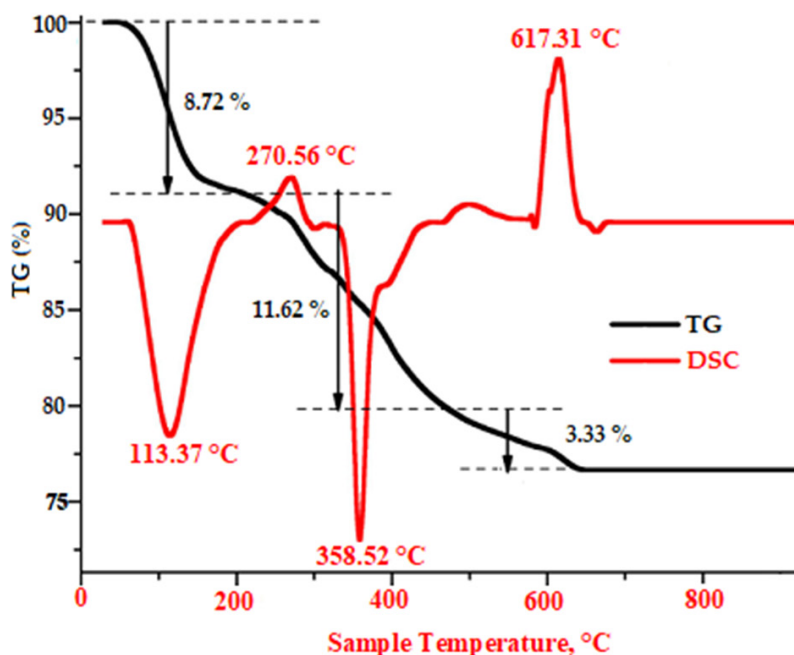


Рис. 1. Кривые ТГА и ДСК для высушенных порошков, синтезированных золь-гель способом

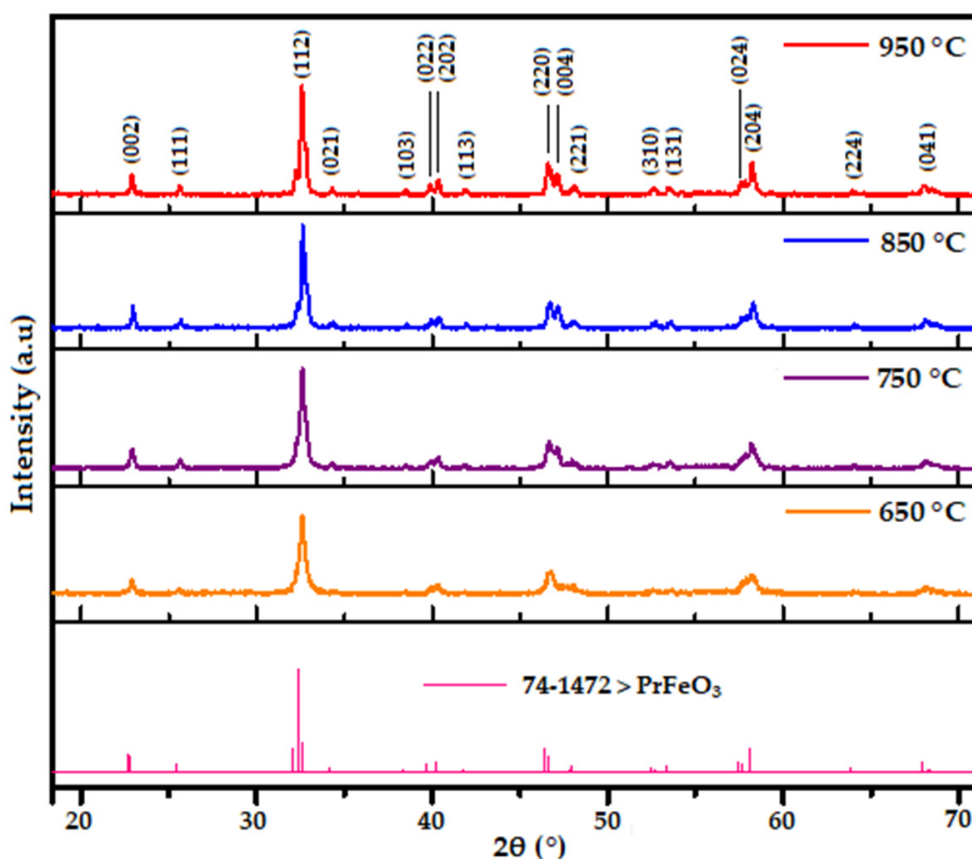


Рис. 2. Дифрактограммы нанопорошков PrFeO₃, отожжённых при 650, 750, 850 и 950 °C в течение 60 минут

соответствуют стандартным пикам PrFeO₃ (согласно базе данных JCPDS: 74–1472). Пиков, соответствующих оксидной фазе Pr₂O₃, Pr₆O₁₁ или Fe₂O₃, не наблюдалось. Степень кристалличности и количество кристаллической фазы образцов PrFeO₃ нелинейно увеличивается по

мере повышения температуры отжига (табл. 1). Кристалличность образца, отожжённого при 750 °C (592.04 отн. ед.), приближается к кристалличности образца, отожжённого при 950 °C (614.66 отн. ед.), но количество кристаллической фазы PrFeO₃ в образце, отожжённом при

Таблица 1. Характеристики образцов PrFeO₃, отожжённых при различных температурах в течение 60 минут

<i>T</i>	650 °C	750 °C	850 °C	950 °C
2θ, °	32.6092	32.5659	32.6185	32.5584
Высота пика, имп.	288.26	592.04	490.86	614.66
Кристаллическая фаза, %	68.8	93.4	80.5	89.7
Аморфная фаза, %	31.2	6.6	19.5	10.3
FWHM, °	0.1309	0.1683	0.1122	0.1122
Межплоскостные расстояния, Å	2.74604	2.74960	2.74529	2.75022
<i>D</i> , нм	62.5	48.6	73.0	73.0
<i>a</i> , Å	5.4556	5.4521	5.4509	5.4501
<i>b</i> , Å	5.5753	5.5840	5.6206	5.6218
<i>c</i> , Å	7.8113	7.7245	7.8169	7.8145
<i>V</i> , Å ³	237.59	235.17	239.49	239.43
<i>H_c</i> , Ое	28.0	30.8	33.7	-
<i>M_i</i> , эме/г	0.22	0.13	0.76	-
<i>M_s</i> , эме/г	0.24	1.10	0.73	-

750 °С, значительно превышает её количество в других образцах. Для образца, отожжённого при 750 °С, наблюдалась наибольшая полная ширина на уровне половинной амплитуды (FWHM, °) и, как следствие, наименьший размер кристаллов ($D_{\text{XRD}} = 48.6$ нм), определённый по формуле Шеррера, и наименьший объём элементарных ячеек ($V = 235.17 \text{ \AA}^3$) (табл. 1). Таким образом, можно предположить, что отжиг при температуре 750 °С в течение 60 минут является оптимальным условием для получения однофазного ортоферрита празеодима (o-PrFeO₃) методом золь-гель синтеза с использованием водного раствора метанола в качестве соразтворителя.

Анализ ЭДС дифрактограммы образца PrFeO₃, отожжённого при температуре 750 °С, показал, что пики наблюдались только для празеодима, железа и кислорода. Примесей других элементов обнаружено не было (рис. 3). В табл. 2 приведены средние значения массовых долей и атомных процентов Pr, Fe, O, полученные на основе измерений на пяти разных участках образца. Полученные результаты согласуются с предполагаемым химическим составом (табл. 2).

Размер кристаллов и морфология порошка PrFeO₃, отожжённого при 750 °С, показаны на ПЭМ-изображении (рис. 4а). Полученные кристаллы имеют угловато-сферическую форму, а

Таблица 2. EDX-анализ нанопорошков PrFeO₃, отожжённых при 750 °С

Pr		Fe		O	
масс. %	ат. %	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %
56.39	21.02	22.35	18.28	21.36	60.70

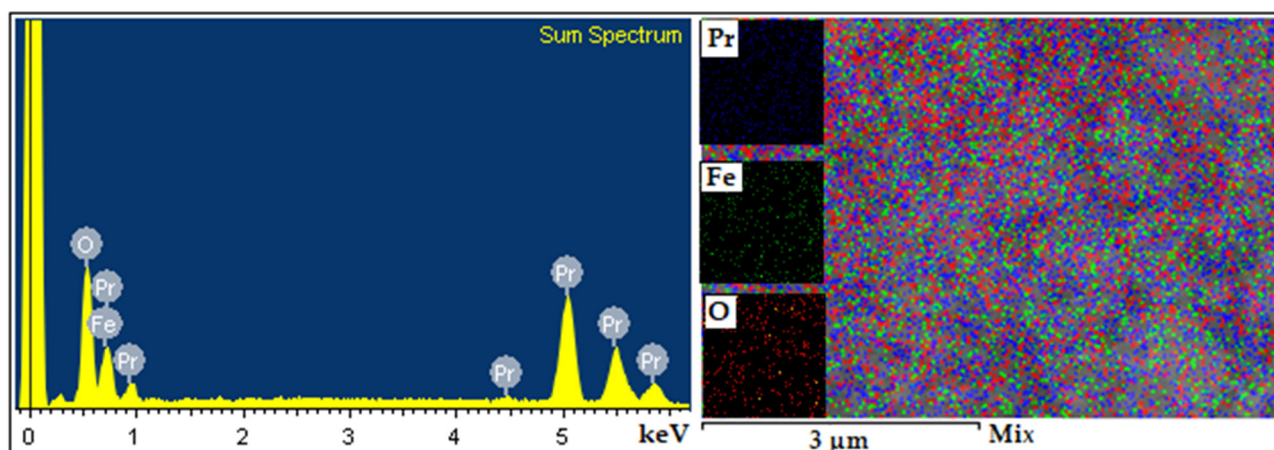


Рис 3. ЭДС дифрактограммы образца PrFeO₃, отожжённого при 750 °С

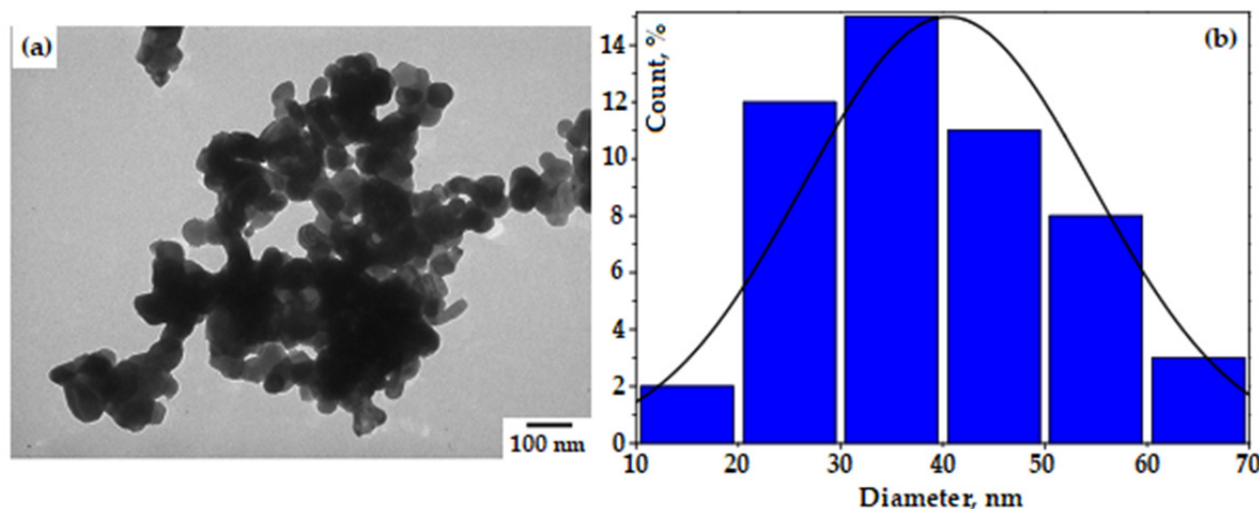


Рис. 4. (а) ПЭМ-изображение образца PrFeO₃, отожжённого при 750 °С, и (б) распределение частиц по размеру

их размер составляет 20–60 нм (рис. 4б). Средний размер кристаллов вычислялся в программе IMAGE J и составил 46.28 нм. Полученные результаты практически совпадают с результатами измерений по формуле Шеррера ($D_{\text{XRD}} = 48.6$ нм) (табл. 1).

Зависимость намагниченности нанокристаллов PrFeO_3 от напряжённости магнитного поля при температуре 300 К показана на рис. 5. Коэрцитивная сила ($H_c = 20.8 \div 30.7$ Ое) и остаточная намагниченность ($M_r = 0.13 \div 0.76$ эме/г) (табл. 1) всех трёх исследованных образцов PrFeO_3 значительно ниже, чем у PrFeO_3 , полученных методом совместного осаждения, описанным Sudandararaj T. S. A. et. al. [22] ($H_c = 505.45$ Ое, $M_r = 27.63$ эме/г). Малые значения H_c и M_r могут быть связаны с гомогенностью формы и размера нанокристаллов PrFeO_3 , имеющих чёткие границы (рис. 4). В то же время на ПЭМ-изображении соответствующего образца PrFeO_3 в [22] границы размыты, и наблюдается сильная агрегация, что приводит к формированию агломерации частиц, несмотря на то, что их размер составляет 36.0 нм (согласно расчётам в Image J).

Стоит особо отметить, что магнитные свойства нанокристаллического PrFeO_3 не закономерно меняются по мере изменения температуры отжига (табл. 1). Образец PrFeO_3 , отожжённый при температуре 750 °С, имеет наименьшую M_r (0.13 эме/г) и наибольшую M_s (1.10 эме/г). Это можно объяснить наибольшей степенью кристалличности и количеством кристаллической

фазы образца PrFeO_3 , отожжённого при 750 °С (табл. 1), что приводит к снижению магнитокристаллической анизотропии, росту M_s и снижению M_r [23–24].

Таким образом при низких H_c , M_r и высокой M_s , полученные нанокристаллы PrFeO_3 представляют собой магнитомягкий материал, который может применяться в качестве трансформаторов, электромагнитов и проводников [24].

4. Заключение

В работе описан процесс получения нанокристаллического ортоферрита празеодима (o-PrFeO_3) методом золь-гель синтеза с использованием водного раствора метанола в качестве соразтворителя. Нанокристаллы PrFeO_3 получали путём отжига прекурсора при различных температурах (650, 750, 850 и 950 °С) в течение часа. Размер кристаллов PrFeO_3 варьируется в диапазоне 45–70 нм (РФА, ПЭМ). Образец PrFeO_3 , отожжённый при температуре 750 °С, имеет наибольшую кристалличность (592.04 отн.ед.) и содержание кристаллической фазы (93.4 %) (РФА) при наименьшем размере частиц (46.28 нм, ПЭМ). Полученные нанокристаллы PrFeO_3 представляют собой магнитомягкий материал с малой коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью и высокой намагниченностью насыщения.

Вклад авторов

Авторы внесли одинаковый вклад в работу, представленную в статье.

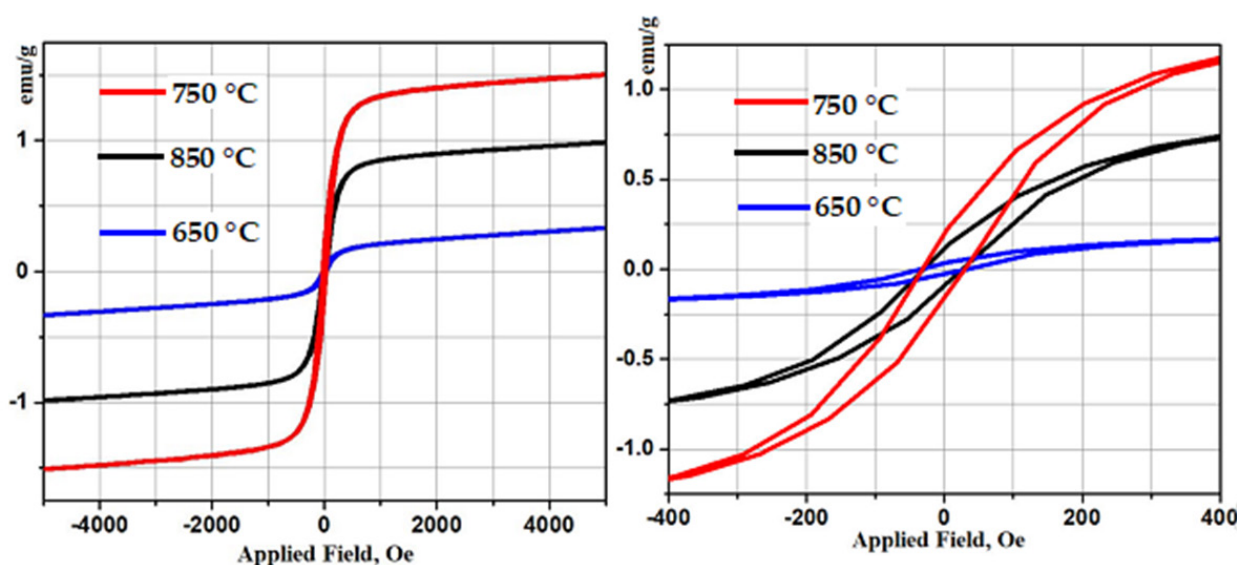


Рис. 5. Зависимость намагниченности нанокристаллов PrFeO_3 , отожжённых при 650, 750 и 850 °С в течение часа, от напряжённости магнитного поля

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. Opuchovic O., Kreiza G., Senvaitiene J., Kazlauskas K., Beganskiene A., Kareiva A. Sol-gel synthesis, characterization and application of selected sub-microsized lanthanide (Ce, Pr, Nd, Tb) ferrites. *Dyes and Pigments*. 2015;118: 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.03.017>
2. Luxova J., Sulcova P., Trojan M. Influence of firing temperature on the color properties orthoferrite PrFeO₃. *Thermochimica Acta*. 2014;579: 80–85, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.01.017>
3. Kondrashkova I. S., Martinson K. D., Zakharova N. V., Popkov V. I. Synthesis of nanocrystalline HoFeO₃ photocatalyst via heat treatment of products of glycine-nitrate combustion, *Russian Journal of General Chemistry*. 2018;88(12): 2465–2471. <https://doi.org/10.1134/S1070363218120022>
4. Fergus J. W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007;123(2): 1169–1179. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.051>
5. Oemar U., Ang P., Hidajat K., Kawi S. Promotional effect of Fe on perovskite LaNi_xFe_{1-x}O₃ catalyst for hydrogen production via steam reforming of toluene. *International Journal Hydrogen Energy*. 2013;38(14): 5525–5534. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.083>
6. Mir F. A., Sharma S., Kumar R. Magnetizations and magneto-transport properties of Ni-doped PrFeO₃ thin films. *Chinese Physics B*. 2014;23(4): 048101. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/4/048101>
7. Zhang L., Zhang X., Tian G., Zhang Q., Knapp M., Ehrenberg H., Chen G., Shen Z., Yang G., Gu L. Lithium lanthanum titanate perovskite as an anode for lithium ion batteries. *Nature communications*. 2020;11(1): 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17233-1>
8. Liu J., Sheha E., El-Dek S. I., Goonetilleke D., Harguindeguy M., Sharma N. SmFeO₃ and Bi-doped SmFeO₃ perovskites as an alternative class of electrodes in lithium-ion batteries. *CrystEngComm*. 2018;20(40): 6165–6172. <https://doi.org/10.1039/c8ce00780b>
9. Chen Ch., Jang P. W., Kim J. S. Ferroelectric and magnetic properties of PrFeO₃-PbTiO₃ and PrFeO₃-BiFeO₃-PbTiO₃ thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2002;41(11B): 6777. <https://doi.org/10.1143/JJAP.41.6777>
10. Pekinchak O., Vasylechko L., Lutsyuk I., Vakhula Ya., Prots Yu., Carrillo-Cabrela W. Sol-gel-prepared nanoparticles of mixed praseodymium cobaltites-ferrites. *Nanoscale Research Letters*. 2016;11: 75. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1295-y>
11. Peisong T., Xinyu X., Haifeng Ch., Chunyan L., Yangbin D. Synthesis of nanoparticulate PrFeO₃ by sol-gel method and its visible-light photocatalytic activity. *Ferroelectrics*. 2019;546: 181–187. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1592470>
12. Tijare S. N., Bakardjieva S., Subrt J., Joshi M. V., Rayalu S. S., Hishita S., Labhsetwar N. Synthesis and visible light photocatalytic activity of nanocrystalline PrFeO₃ perovskite for hydrogen generation in ethanol-water system. *Journal of Chemical Sciences*. 2014;126(2): 517–525. <https://doi.org/10.1007/s12039-014-0596-x>
13. Nguyen T. A., Nguyen L. T. Tr., Bui V. X., Nguyen D. H. T., Lieu H. D., Le L. M. T., Pham V. Optical and magnetic properties of HoFeO₃ nanocrystals prepared by a simple co-precipitation method using ethanol. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;834: 155098. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155098>
14. Nguyen A. T., Nguyen V. Y., Mittova I. Ya., Mittova V. O., Viryutina E. L., Hoang C. Ch. T., Nguyen Tr. L. T., Bui X. V., Do T. H. Synthesis and magnetic properties of PrFeO₃ by the co-precipitation method using ethanol. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020;11(4): 468–473. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-4-468-473>
15. Housecroft C. E., Sharpe A. G. *Inorganic Chemistry, 2nd edition*. Pearson: Prentice Hall; 2005.
16. Klein D. *Organic Chemistry, 2nd edition*. Wiley; 2016. chapter 13.
17. Nguyen A. T., Mittova I. Ya., Almjasheva O. V., Kirillova S. A., Gusarov V. V. Influence of the preparation condition on the size and morphology of nanocrystalline lanthanum orthoferrite. *Glass Physics and Chemistry*. 2008;34(6): 756–761. <https://doi.org/10.1134/S1087659608060138>
18. Nguyen A. T., Mittova I. Ya., Almjasheva O. V. Influence of the synthesis condition on the particle size and morphology of yttrium orthoferrite obtained. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2009;82(11): 1915–1918. <https://doi.org/10.1134/S1070427209110020>
19. Nguyen T. A., Pham V., Pham Th. L., Nguyen L. T. Tr., Mittova I. Ya., Mittova V. O., Vo L. N., Nguyen B. T. T., Bui V. X., Viryutina E. L. Simple synthesis of NdFeO₃ by the so-precipitation method based on a study of thermal behaviors of Fe (III) and Nd (III) hydroxides. *Crystals*. 2020;10: 219. <https://doi.org/10.3390/cryst10030219>
20. Abdellahi M., Abhari A. Sh., Bahmanpour M. Preparation and characterization of orthoferrite PrFeO₃ nanoceramic. *Ceramics International*. 2016;42(4): 4637–4641. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.027>

21. Brinker C. J., Scherer G. W. (eds.) *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. I Boston: Academic Press; 1990. 908 p.

22. Sudandararaj T. A. S., Kumar G. S., Dhivya M., Eithiraj R. D., Banu I. B. S. Spin reorientation transition in nanoscale multiferroic PrFeO_3 and its band structure calculation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;817: 152747. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152747>

23. Nada F. A., Ahmed G., Ekram H. E.-A. *Perovskite nanomaterials: Synthesis, characterization, and applications, 1st ed.* / Likun Pan, Guang Zhu (eds.). London: InTechOpen; 2016. Chapter 4, pp. 107–151. <https://doi.org/10.5772/61280>

24. Cullity B. D., Graham C. D. *Introduction to magnetic materials, 2nd ed.* Canada: John Wiley & Sons, Inc.,

Publication; 2009. <https://doi.org/10.1002/9780470386323>

Информация об авторах

Хуан Вонг Буи, к. х. н., преподаватель факультета естественных наук университета Сайгона, Хошимин, Вьетнам; e-mail: bxvuong@sgu.edu.vn. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3757-1099>.

Ань Тьен Нгуен, к. х. н., заведующий кафедрой общей и неорганической химии педагогического университета Хошимина, Вьетнам; e-mail: tienna@hcmue.edu.vn. ORCID iD: <http://orcid.org/0000-0002-4396-0349>.

Поступила в редакцию 13.04.2021; одобрена после рецензирования 30.04.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.

Перевод на русский язык Дымант Юлии Александровны



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.47; 544.164

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3430>

Выращивание эпитаксиальных слоев гетероструктур InP/InGaAsP на профилированных поверхностях InP методом жидкофазной эпитаксии

М. Г. Васильев[✉], А. М. Васильев, А. Д. Изотов[✉], Ю. О. Костин, А. А. Шелякин

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский проспект, 31, Москва 119991, Российская федерация*

Аннотация

Проведено изучение влияния различных плоскостей при выращивании эпитаксиальных слоев методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) на профилированных подложках InP. Исследования позволяют получать зарощенные гетероструктуры в системе InP/InGaAsP и создавать высокоэффективные лазерные диоды и фотоприемники.

Было установлено, что выступающие меза-полоски или углубленные меза-полоски в виде каналов, образованные семейством плоскостей {111}А, {111}В, {110}, {112}А или {221}А, могут быть получены при соответствующем подборе травителя, ориентации полоска и способа получения маскирующего покрытия. Отмечено, что в случае полярности осей в направлении <111> огранка меза-полосков осуществлялась наиболее плотно упакованными плоскостями. Такая огранка приводила к различию скоростей как химического травления, так и эпитаксиального наращивания профилированных поверхностей.

Огранка осуществлялась плоскостями с малой скоростью растворения – {111}А для решетки сфалерита, к которой относится исследуемый материал – фосфид индия. Анализ плоскостей {110} и $\bar{1}\bar{1}0$ показал, что расположение наиболее плотно упакованных плоскостей {111}А и {111}В относительно них различно.

Ключевые слова: гетероструктуры, лазерные диоды, фосфид индия, зарощенные гетероструктуры, канал в подложке

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

Для цитирования: Васильев М. Г., Васильев А. М., Изотов А. Д., Костин Ю. О., Шелякин А. А. Выращивание эпитаксиальных слоев гетероструктур InP/InGaAsP на профилированных поверхностях InP методом жидкофазной эпитаксии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 204–211. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3430>

For citation: Vasil'ev M. G., Vasil'ev A. M., Izotov A. D., Kostin Yu. O., Shelyakin A. A. Growing epitaxial layers of InP/InGaAsP heterostructures on the profiled InP surfaces by liquid-phase epitaxy. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 204–211. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3430>

✉ Васильев Михаил Григорьевич, e-mail: mgvas@igic.ras.ru

✉ Изотов Александр Дмитриевич, e-mail: izotov@igic.ras.ru

© Васильев М. Г., Васильев А. М., Изотов А. Д., Костин Ю. О., Шелякин А. А., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Гетероструктуры InP/InGaAsP являются основным видом структур для получения приборов квантовой электроники, таких как: полупроводниковые лазеры, суперлюминесцентные источники излучения и фотодиоды в диапазоне длин волн от 1.20 до 1.65 мкм, наиболее важном для систем волоконно-оптических линий связи и оптоволоконных сенсоров [1–6]. Уникальность этих структур заключается в том, что твердые растворы InGaAsP являются изопериодными к фосфиду индия, что позволяет создавать «идеальные» гетеропереходы, пригодные в широком применении в приборостроении [7–9].

Известен ряд методов получения подобных гетероструктур: метод жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) [10, 11], метод молекулярно лучевой эпитаксии (МБЕ) [12, 13], метод выращивания из металлоорганических соединений (МОСVD) [14–16]. Все эти методы направлены на создание гетероструктур, являющихся основой для чипов приборов квантовой электроники. Создание чипов из структур, выращенных методами МБЕ и МОСVD, требует импортного оборудования и уникальной пост-ростовой технологии обработки структуры, что усложняет и удорожает технологический цикл изготовления приборов, требует высокоточного и дорогого технологического оборудования, и, кроме того, происходит в условиях неравновесного роста, что усложняет их создание на профилированных поверхностях.

В тоже время известны способы получения эпитаксиальных гетероструктур на профилированных поверхностях [17, 18], позволяющие упростить технологический цикл и создавать чипы приборов квантовой электроники относительно простым и дешевым методом ЖФЭ с использованием отечественного оборудования из растворов-расплавов в режимах роста, близких к равновесному. При таких режимах роста удастся создавать приборные структуры с высокой степенью совершенства слоев простым легированием различных слоев структуры в широком диапазоне концентрации легирующей примеси. Формируя исходную профилированную поверхность подложек, можно проводить селективный режим роста на различных гранях, тем самым создавая заданное электрическое и оптическое ограничение для прохождения света в лазерных диодах. Целью данной работы является изучение режимов формирования профилированных поверхностей фосфида индия, а также роста гетероструктур InP/InGaAsP на про-

филированных поверхностях и получение лазерных диодов спектрального диапазона длин волн 1300–1650 нм.

2. Экспериментальная часть

2.1. Создание и зарращивание лазерной полосковой структуры типа «ласточкин хвост»

Для определения режимов формирования профилированной поверхности фосфида индия и скоростей эпитаксиального роста слоев InP и твердых растворов InGaAsP, использовались образцы подложек InP с ориентацией плоскостей {100}. Точность ориентации составляла ± 0.5 град.

Подложки с проводимостью *n*-типа были легированы Sn или S до концентрации 10^{18} – 10^{19} см⁻³, *p*-типа – легированы Zn до концентрации $(4-5) \cdot 10^{18}$ см⁻³. Подложки механически полировались до толщины 320 ± 10 мкм. Затем, после механической полировки, образцы трехкратно отмывались в органических растворителях и травились в полирующем травителе Br : CH₃COOH для снятия поверхностного нарушенного слоя ~ 10 мкм. Маскирующим покрытием для последующего формирования мезы «ласточкин хвост» была пленка SiO₂, нанесенная методом пиролитической реакции SiH₄ и O₂ при температуре подложки InP 450 °С. Толщина оксидной пленки составляла 0.15 мкм. Процессы жидкофазной эпитаксии проводились в атмосфере водорода, с точкой росы –80 °С, в кассете из высокочистого графита марки МПГ-7 с ограниченным объемом ростовой ячейки [19].

Профиль полоска формировали по сколу в направлениях [110] или $\bar{1}10$. Направление по-

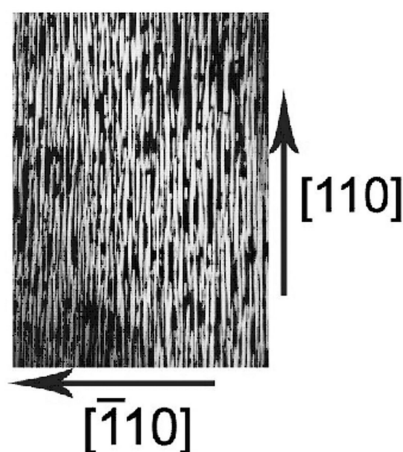


Рис. 1. Фигуры травления на плоскости (100)

лоска относительно плоскости подложки определялось с помощью травления фрагмента подложки InP шириной ~ 1 мм с последующим травлением в концентрированной HCl в течение 2 минут. На поверхности фрагмента подложки InP образовывалась характерная «соломка», вытянутая часть которой и указывала на направление [110]. Перпендикулярно вытянутой части «соломки» было направление $\bar{1}\bar{1}0$.

Меза-полоски формировались с использованием стандартной техники фотолитографии. Ширина полоска составляла 10 мкм с интервалом между полосками 400 мкм. Последующее травление для создания меза-полосковой структуры осуществлялось при комнатной температуре с нормальными условиями освещенности и легким перемешиванием раствора. Известны различные химические травители для фосфида индия [20]. В данной работе был использован состав травителя Br : CH₃COOH как предпочтительный для InP [21]. Геометрические размеры профиля определяли путем измерения в оптическом микроскопе «Эпивал» при увеличении ×450. Скалывание для определения геометрических размеров осуществлялось параллельно плоскостям {110}. Скорость травления вычислялась по глубине травления, определяемой по сколу с помощью оптического микроскопа. Травленая поверхность между полосками после их формирования выглядела зеркально-гладкой без видимых дефектов. Были использованы различные объемные соотношения этого травителя (1:160; 1:80; 1:25; 1:9). При заданном направлении полоска форма меза-полосковой конструкции при различных соотношениях травителя не менялась. Наиболее удобным на наш взгляд оказалось соотношение Br : CH₃COOH равным 1:9. Скорость травления данного травителя состав-

ляла 2 мкм в минуту на образцах без маскирующего покрытия. Дальнейшие эксперименты по формированию мезаполосков проводили путем химического травления в смеси Br : CH₃COOH в соотношении 1:9. В зависимости от ориентации маскирующих полосок получали два типа мезаструктур, рис. 2.

Для тестовых многослойных гетероструктур InP/GaInAsP/InP/GaInAsP также использовался данный травитель без каких-либо отклонений от выбранных режимов.

Анализ плоскостей (110) и $\bar{1}\bar{1}0$ показал [22], что расположение наиболее плотноупакованных плоскостей {111}A относительно них различно, рис. 3.

При травлении слоя InP с ориентацией полоски вдоль направления [110] меза-полосок имеет форму «ласточкин хвост», ограниченный плоскостями $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ A и $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ A, расположенными под углом 125°16' к (001), и плоскостями (1 $\bar{1}$ 2) и $\bar{1}\bar{1}$ 2 (угол 35°16'). Когда же травление проводилось вдоль направления $\bar{1}\bar{1}0$, то меза-полосок имел форму типа «холм», ограниченный плоскостями (111)A и (1 $\bar{1}$ $\bar{1}$)A, расположенными под углом 54°44' к (001). Были изучены скорости травления подложек фосфида индия с различной кристаллографической ориентацией (111)A; (111)B; (100); (001). Изменения скорости травления подложек с разной ориентацией приведено на рис. 4.

Видно, что $V_{(111)B} > V_{(100)} > V_{(111)A}$. Следует отметить, что медленно травящаяся плоскость (111)A остается всегда матовой, в то время как плоскости (111)B, (100) и (001) – зеркальные. Столь значительные различия в скоростях травления по различным кристаллографическим направлениям, по-видимому, связаны с полярными свойствами решетки сфалерита в направлении $\langle 111 \rangle$.

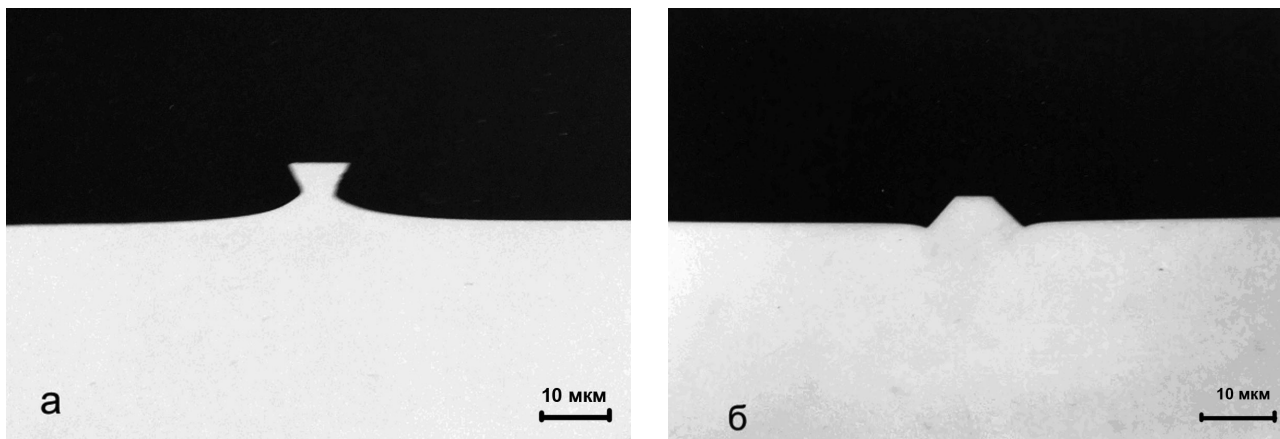


Рис. 2. Типы меза-полосков в зависимости от ориентации маскирующих полосок: а – [110], б – $\bar{1}\bar{1}0$

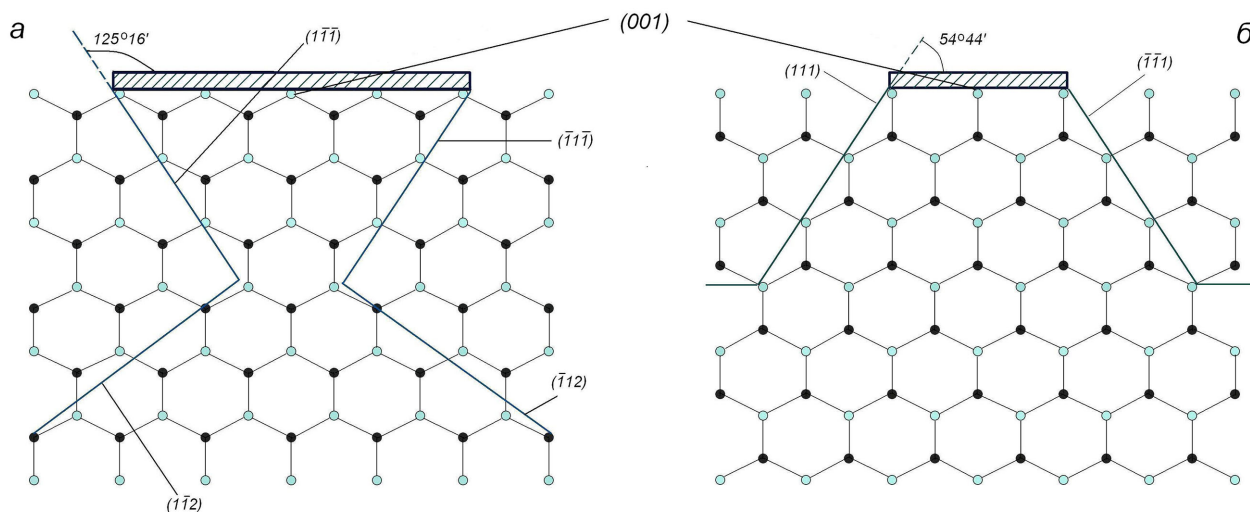


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры InP на плоскости (110) – а и (1-10) – б

На рис. 5 приведены скорости травления мезаполосковой структуры в направлении полоска <110>. Видно, что скорость травления мезаполосков в травителе Br : CH₃COOH, в значительной степени зависит от взаимной комбинации плоскостей, ограничивающих мезаполосок. Кроме того, было отмечено, что абсолютные значения скоростей травления мезаполосков меняют свои значения при перемешивании травителя, в то же время относительное значение скоростей остается постоянным.

Диффузия играет важную роль в определении скорости травления и может завуалировать разницу абсолютных скоростей некоторых низкоиндексных плоскостей, но не может скрыть недостаточной реакционной способности плоскостей {111}А. Кроме того, можно предположить, что маскирующие покрытия играют важную роль как в диффузионных процессах при формировании меза-полосков так и при их зарастании методом жидкофазной эпитаксии.

Выращивание лазерной гетероструктуры проводили на подложках фосфида индия р-типа проводимости. Изначально выращивали исходную гетероструктуру; слой InP р-типа проводимости, затем нелегированный слой твердого раствора GaInAsP и слой InP n-типа проводимости, легированный до концентрации 1×10¹⁹ см⁻³. Далее формировали меза-полосок типа «ласточкин хвост». Выступающий мезаполосок зарастивался двумя слоями InP n-типа проводимости и р-типа проводимости соответственно. Эти слои являлись «блокирующими слоями», которые ограничивают протекание

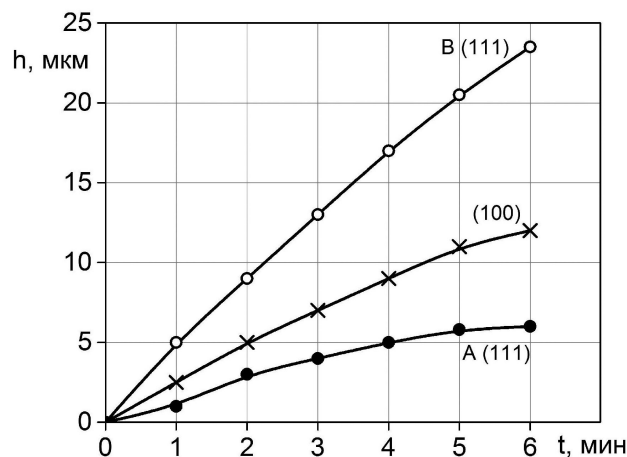


Рис. 4. Изменение скорости травления InP в зависимости от ориентации подложки

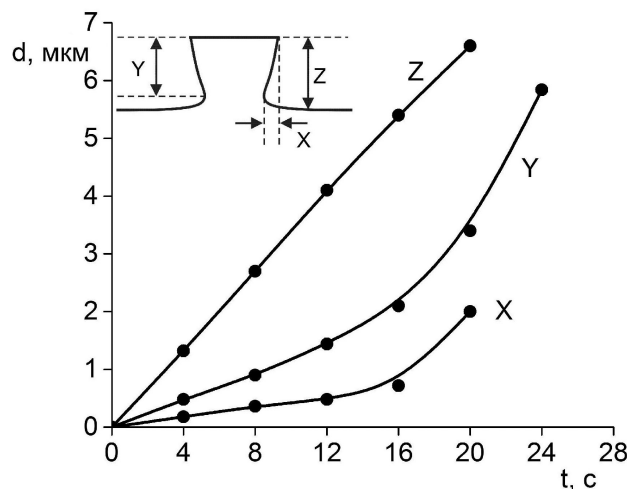


Рис. 5. Скорость травления для меза-полосков вдоль направления [110] в травителе Br : CH₃COOH

ние тока вне меза-полоска, т. е. ток накачки лазерного диода протекает только вдоль меза-полоска при минимальном его значении вне полоска. Такое ограничение тока позволяет получить лазерный диод с малым рабочим током и хорошим оптическим ограничением света, излучаемого диодом. Использование подложек InP р-типа проводимости позволило снизить токи утечки вне мезаполоска, а также избежать дополнительного контактного слоя твердого раствора GaInAsP, необходимого для создания омического контакта лазерного диода [21]. Заращивание происходило в температурном интервале 620–600 °С при различной степени переохлаждения раствора-расплава. Недостатком данной конструкции является низкая воспроизводимость получения узкой части «ласточкиного хвоста» (активной области лазерного диода) из-за адсорбции на поверхности маскирующего покрытия травителя Br : CH₃COOH и его последующей диффузии в зону травления свободной от маскирующего покрытия. Такая же адсорбция только уже при выращивании из раствора-расплава наблюдается в виде «наростов» кристаллов вдоль мезаполоска. Эти наросты негативно сказывались при дальнейшем формировании чипов лазерных диодов.

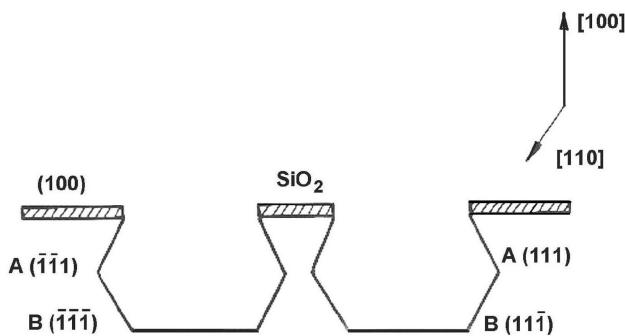
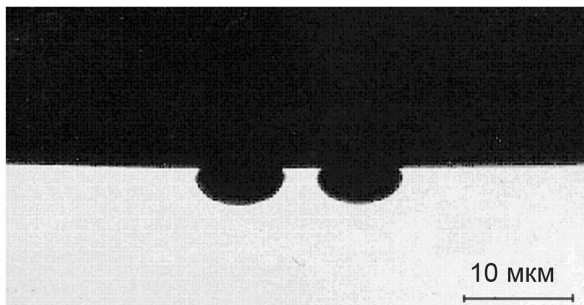


Рис. 6а. Двухканальный меза-полосок

3. Результаты и обсуждение

В ходе экспериментов было показано, что для исключения явления адсорбции необходимо удалить маскирующее покрытие с поверхности меза-полоска и эпитаксиальное заращивание проводить без маскирующего покрытия.

Эксперимент проводился на подложках InP р-типа. Выращивались последовательно два запорных слоя n-InP и р-InP. Было отмечено, что при ширине меза-полоска без маскирующего покрытия менее 6 мкм, рост на его поверхности отсутствует. Можно предположить, что этот эффект связан с тем, что для роста более плотноупакованной плоскости (111)В требуется большее количество InP, чем для плоскости (100). Поэтому InP в растворе-расплаве активно перемещается к плоскости (111)В и полностью обедняется над поверхностью меза-полоска при заданных режимах роста.

3.1. Создание и заращивание лазерной полосковой структуры двухканального типа

С практической точки зрения особый интерес представляют меза-полоски с минимальными размерами области излучения будущего прибора. В связи с этим был рассмотрен вариант мезаполоска, ограниченного двумя протравленными каналами, рис. 6 (а, б). Такая конструкция меза-полоска позволяет сделать «вершину» полоска размерами до 1–2 мкм, что крайне важно для будущей лазерной структуры, т. к. этот размер отвечает за размер активной области лазерного диода, и для лазеров спектрального диапазона длин волн 1210–1650 нм оптимальным является 1.5–2.5 мкм.

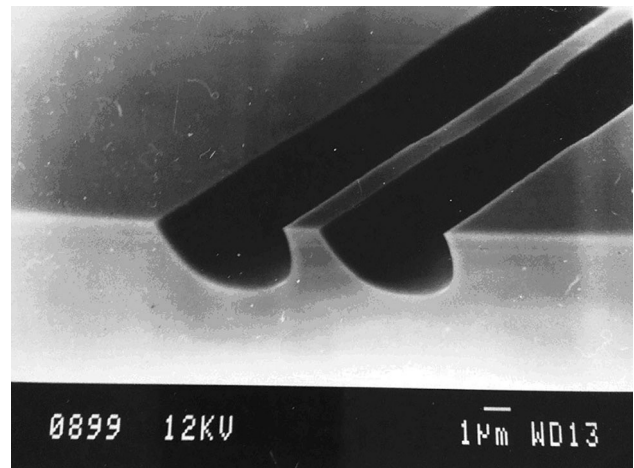


Рис. 6б. Двухканальная меза-полосковая структура после травления в смеси Br : CH₃COOH = 1:9

Для создания двухканальной меза-полосковой структуры был использован фоторезист, что значительно упростило процесс формирования двухканальной структуры. Фоторезист, нанесенный стандартной техникой фотолитографии, оставляли на поверхности после формирования рисунка. Формирование меза-полосковой структуры двух канального типа на подложке InP (100) и направлении полосок вдоль [110] проводили путем химического травления в смеси $\text{Br} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1:9$. После формирования двухканального мезаполоска фоторезист снимали с профилированной поверхности (рис. 6б).

В данном случае, классическая огранка плоскостями (111)A; (111)A; (111)B; (111)B и (100) отсутствует, и профиль травления двухканальной структуры имеет плавный переход между плоскостями (111)B; (111)B и (100). Такой «сглаженный переход» позволил выровнять скорости роста фосфида индия и твердых растворов GaInAsP между плоскостями с высоким индексом огранки каналов.

Зарощенную двухканальную лазерную структуру на гетеропереходе InP/InGaAsP создавали в три этапа: первый этап – выращивание исходной лазерной гетероструктуры InP/GaInAsP; второй этап – травление мезаполосков с удалением защитного покрытия из фоторезиста; третий этап – выращивание блокирующих слоев на мезаполосковой структуре.

На первом этапе ЖФЭ на подложке *n*-InP (001) выращивались следующие слои:

- эмиттерный слой *n*-InP, легированный Sn, $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, толщиной 7 мкм;
- активный слой InGaAsP, нелегированный, толщиной 0.15 мкм;

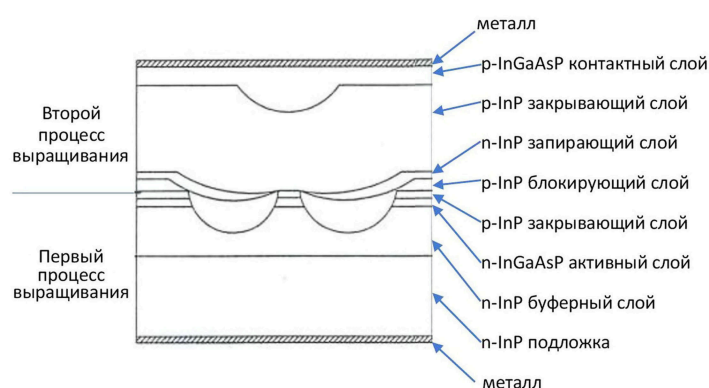


Рис. 7а. Схематическое изображение зарощенной двухканальной лазерной гетероструктуры InP/GaInAsP

- эмиттерный слой *p*-InP, легированный Zn, $p = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, толщиной 0.5 мкм;
- технологический слой InGaAsP, нелегированный, толщиной 0.5 мкм.

На втором этапе формировался меза-полосок методом фотолитографии под маской фоторезиста вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Геометрия полоска перед зарощиванием имела размеры: 2.0–2.5 мкм – ширина, 3 мкм – высота и ширина боковых каналов по 7 мкм каждый. Далее фоторезист убрали, и профилированная структура поступала на зарощивание (рис. 7б).

На третьем этапе ЖФЭ мезаполосков без покрытия зарощивали блокирующими слоями *p*-InP и слоем *n*-InP. При этом, благодаря заданной ориентации, выбранной геометрии мезаполосков и контролируемому технологическому режиму роста из жидкой фазы в квазиравновесном режиме рост блокирующих слоев осуществлялся только в каналах и на планарной части поверхности между каналами, а на самом меза-полоске отсутствовал. Далее выращивали следующий блокирующий слой *p*-InP и контактный слой *p*+ InGaAsP, что делало поверхность двухканальной зарощенной гетероструктуры практически планарной. Зарощенная двухканальная лазерная гетероструктура InP/GaInAsP представлена на рис. 7а и б.

В дальнейшем часть подложки удалялась методом химико-динамической полировки [22] и наносились омические контакты на Au + Sn *n*-сторону, Au + Zn на *p*- сторону. Планарную структуру раскалывали на отдельные чипы шириной 400 мкм и длиной 350 мкм. Чипы монтировали на медный хладопровод с помощью индиевого припоя и проводили измерения параметров лазерных диодов.

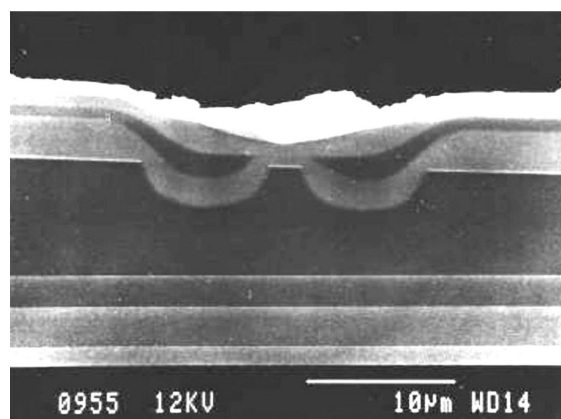


Рис. 7б. Микрофотография зарощенной двухканальной лазерной гетероструктуры InP/GaInAsP

Лазерные диоды, изготовленные из чипов двухканальной зарощенной структуры, имели следующие параметры:

- пороговый ток при 25 °С ~ 10÷15 мА;
- дифференциальная квантовая эффективность ~ 50 %;
- линейность ватт-амперных характеристик наблюдалась до мощности ~ 20 мВт;
- длина волны излучения 1320 нм;
- выход годных ~ 30 %.

4. Заключение

Рассмотрены механизмы формирования профилированной поверхности фосфида индия при различных ориентациях подложки и мезаполосков. Определены режимы создания профилированных поверхностей для создания лазерных диодов в диапазоне длин волн 1210–1650 нм. Исследованы способы выращивания лазерных гетероструктур на профилированных поверхностях InP. Предложена отечественная технология создания чипов лазерных диодов на отечественном оборудовании. Показано, что использование условий равновесного роста тонких слоев из жидкой фазы на профилированной поверхности позволяет проводить уникальные процессы локального роста.

На основе зарощенных двухканальных лазерных гетероструктур получены высокоэффективные отечественные чипы лазерных диодов, работающие в непрерывном режиме генерации. Предложенная технология позволяет получать лазерные диоды в диапазоне длин волн от 1210 до 1650 нм. Чипы этих диодов могут быть использованы в оптоволоконных линиях связи, системах мониторинга окружающей среды и в других приборах квантовой электроники.

Рассмотрены процессы создания лазерных мезаструктур InP/GaInAsP зарощенного типа на профилированных поверхностях фосфида индия.

Показано, что для создания подобных структур определяющим моментом является заданная ориентация мезаполосков вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ при ориентации подложек по плоскости (001). Определены оптимальные травители и режимы травления для создания профилированной поверхности фосфида индия. Выявлены маскирующие покрытия для создания сложного профилированного рельефа поверхности фосфида индия. Описана оригинальная технология создания двухканальной лазерной гетероструктуры InP/GaInAsP на профилированной поверх-

ности без защитного ростового покрытия с шириной активной области 1.5–2.5 мкм, что позволяет получать одномодовые лазерные диоды с высокой квантовой эффективностью.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Andreev D. S., Boltar K. O., Vlasov P. V., Irodov N. A., Lopuhin A. A. Investigation of planar photodiodes of a focal plane array based on a heteroepitaxial InGaAs/InP structure. *Journal of Communications Technology and Electronics*. 2016;61(10): 1220–1225. <https://doi.org/10.1134/S1064226916100028>
2. Kong J., Ouyang X. W., Zhou A., Yuan L. B. Highly sensitive directional bending sensor based on eccentric core fiber Mach-Zehnder modal interferometer. *IEEE Sensors Journal*. 2016;16 (18): 6899–6902. <https://doi.org/10.1109/jsen.2016.2589262>
3. Khan M. Z. M., Ng T. K., Ooi B. S. High-Performance 1.55- μm superluminescent diode based on broad gain InAs/InGaAlAs/InP quantum dash active region. *IEEE Photonics Journal*. 2014;6(4): 1–8. <https://doi.org/10.1109/jphot.2014.2337892>
4. Eichler H. J., Eichler J., Lux O. Semiconductor lasers. In: *Lasers. Springer Series in Optical Sciences. Vol 220*. Springer, Cham.; 2018. p. 165–203. https://doi.org/10.1007/978-3-319-99895-4_10
5. Guin S., Das N. R. Modeling power and linewidth of quantum dot superluminescent light emitting diode. *Journal of Applied Physics*. 2020;128(8): 083102. <https://doi.org/10.1063/1.5131550>
6. Сычикова Я. А. Наноразмерные структуры на поверхности фосфида индия. LAP Lambert Academic Publishing; 2014. 132 с.
7. Lei P. H., Yang C. D., Wu M., et al. Optimization of active region for 1.3- μm GaInAsP compressive strain multiple-quantum-well ridge waveguide laser diodes. *Journal of Electronic Materials*. 2006;35(2): 243–249. <https://doi.org/10.1007/BF02692442>
8. Emelyanov V. M., Sorokina S. V., Khvostikov V. P., Shvarts M. Z. Simulation of the characteristics of InGaAs/InP-based photovoltaic laser-power converters. *Semiconductors*. 2016;50(1): 132–137. <https://doi.org/10.1134/S1063782616010097>
9. Andreeva E. V., Ilchenko S. N., Ladugin M. A., Marmalyuk A. A., Pankratov K. M., Shidlovskii V. R.,

Yakubovich S. D. Superluminescent diodes based on asymmetric double-quantum-well heterostructures. *Quantum Electron.* 2019;49(10): 931–935. <https://doi.org/10.1070/qel17071>

10. Саидов А. С., Усмонов Ш. Н., Саидов М. С. Жидкофазная эпитаксия твердого раствора замещения $(\text{Si}_2)_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs})_y$ ($0 \leq x \leq 0.91$, $0 \leq y \leq 0.94$) и некоторые электрофизические свойства. *Физика и техника полупроводников.* 2015;49(4): 557–560. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/41641>

11. Воротынцев В. М., Скупов В. Д. *Базовые технологии микро- и нанoeлектроники.* Изд. Проспект; 2017. 520 с.

12. Преображенский В. В., Путято М. А., Семягин Б. Р. Контроль параметров процесса молекулярно-лучевой эпитаксии GaAs при низких температурах роста. *Физика и техника полупроводников.* 2002;36(8): 897–901. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/39919>

13. Абрамкин Д. С., Бакаров А. К., Путято М. А., Емельянов Е. А., Колотовкина Д. А., Гутаковски А. К., Шамирзаев Т. С. Формирование низко-размерных структур в гетеросистеме InSb/AlAs. *Физика и техника полупроводников,* 2017;51(9): 1282–1288. <https://doi.org/10.21883/ftp.2017.09.44896.8488>

14. Акчурун Р. Х., Мармалюк А. А. *МОС-гидридная эпитаксия в технологии материалов фотоники и электроники.* Технофери; 2018. 487 с.

15. Гагис Г. С., Васильев В. И., Левин Р. В., Маричев А. Е., Пушный Б. В., Кучинский В. И., Казанцев Д. Ю., Бер Б. Я. Исследование влияния легирования на переходные слои анизотипных гетероструктур на основе GaInAsP и InP, полученных методом МОС-гидридной эпитаксии. *Письма в ЖТФ.* 2020;46(19): 22–24. <https://doi.org/10.21883/pjtf.2020.19.50039.18419>

16. Hasan S., Richard O., Merckling C., Vander-vorst W. Encapsulation study of MOVPE grown InAs QDs by InP towards 1550 nm emission. *Journal of Crystal Growth.* 2021;557: 126010. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.126010>

17. Vasil'ev M. G., Izotov A. D., Marenkin S. F., Shelyakin A. A. Preparation of shaped indium phosphide surfaces for edge-emitting devices. *Inorganic Materials.* 2019;55(1): 105–108. <https://doi.org/10.1134/s0020168519010175>

18. Mamutin V. V., Ilyinskaya N. D., Bedarev D. A., Levin R. V., Pushnyi B. V. Study of postgrowth processing in the fabrication of quantum-cascade lasers. *Semiconductors.* 2014;48(8): 1103–1108. <https://doi.org/10.1134/s1063782614080181>

19. Васильев М. Г., Васильев А. М., Костин Ю. О., Шелякин А. А., Изотов А. Д. Исследование линейных торцевых светодиодов на основе гетероструктуры

InP/InGaAsP/InP с серповидной активной областью. *Перспективные материалы.* 2018;(5): 17–22. <https://doi.org/10.30791/1028-978x-2018-5-17-22>

20. Васильев М. Г., Васильев А. М., Вилк Д. М., Шелякин А. А. Получение гетероструктур InP/InGaAsP/InP методом жидкофазной эпитаксии и раздельное приготовление растворов-расплавов. *Неорганические материалы.* 2007;43(7): 775–780. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9550658>

21. Бланк Т. В., Гольдберг Ю. А. Механизмы протекания тока в омических контактах металл-полупроводник. *Физика и техника полупроводников.* 2007;41(11): 1281–1308. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/6443>

22. Васильев М. Г., Васильев А. М., Изотов А. Д., Шелякин А. А. Подготовка подложек фосфида индия для выращивания эпитаксиальных слоев. *Неорганические материалы.* 2018;54(11): 1174–1177. <https://doi.org/10.1134/s0002337x18110155>

Информация об авторах

Васильев Михаил Григорьевич, д. т. н., профессор, заведующий лабораторией полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация, e-mail: mgvas@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4279-1707>.

Васильев Антон Михайлович, н. с., Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация e-mail: toto71@bk.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9901-5856>.

Изотов Александр Дмитриевич, д. х. н., член-корреспондент РАН, гл. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация, e-mail: izotov@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4639-3415>.

Костин Юрий Олегович, к. т. н., с. н. с., Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация, e-mail: mgvas@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8172-3988>.

Шелякин Алексей Алексеевич, к. т. н., с. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация, e-mail: mgvas@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0028-005X>.

Поступила в редакцию 31.03.2021; одобрена после рецензирования 15.04.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.882.821.87.

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3431>

Аномальное поведение динамической электропроводности в полупроводниковой сегнетоэлектрической керамике вблизи температуры фазового перехода

Г. С. Григорян , А. М. Солодуха

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

Аннотация

Представлены результаты исследования электрических свойств полупроводниковой перовскитовой керамики на основе твердого раствора титаната бария-стронция с добавкой редкоземельного элемента церия с исходной формулой $Ba_{1-x-y}Sr_xCe_yTiO_3$ ($x = 0.05, y = 0.003$). С помощью сканирующего электронного микроскопа получены снимки поверхности образцов и данные по элементному составу. Измерения проводились методом импедансной спектроскопии в температурном интервале 348–385 К в диапазоне частот 10^2 – 10^6 Гц с помощью LCR-метра. Обнаружено аномальное поведение динамической электропроводности образцов в области температур, близких к фазовому переходу сегнетоэлектрик-параэлектрик, что выражается в уменьшении величины реальной части динамической проводимости с ростом частоты. Проведен анализ упрощенной эквивалентной схемы межзеренного барьера, который показал, что данная аномалия находит объяснение при введении в схему индуктивного элемента, который, фактически, может считаться «элементом отрицательной емкости». По результатам исследования сделан вывод об обобщенном характере данного явления.

Ключевые слова: полупроводниковая керамика, импедансная спектроскопия, эффекта отрицательной емкости, позистор

Благодарности: авторы выражают благодарность подразделению «Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского госуниверситета» за квалифицированную помощь в проведении структурных исследований.

Для цитирования: Григорян Г. С., Солодуха А. М. Аномальное поведение динамической электропроводности в полупроводниковой сегнетоэлектрической керамике вблизи температуры фазового перехода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 212–217. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3431>

For citation: Grigoryan G. S., Solodukha A. M. Anomalous behavior of dynamic electrical conductivity in semiconductor ferroelectric ceramics near the phase transition temperature. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 212–217. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3431>

 Григорян Г. Сергеевич, e-mail: gri7287@yandex.ru

© Григорян Г. С., Солодуха А. М., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Исследование керамики титаната бария-стронция (BST) с примесью редкоземельных элементов привлекает пристальное внимание исследователей в течение многих лет [1–4]. Интерес вызван тем, что выше температуры Кюри наблюдается резкое увеличение сопротивления образцов т. е. имеет место эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС), что обеспечивает возможность широкого прикладного использования. Механизм данного эффекта до конца еще не выяснен. Предлагались различные модели, но широкое признание получила модель Хейванга [5], в которой температурное поведение легированных титанатов относят к явлениям, происходящим на границах зерен. Сущность модели заключается в том, что на границе зерна (ГЗ) имеются акцепторные состояния с захваченными электронами. Это приводит к формированию запирающего слоя типа барьера Шоттки. При переходе из сегнетофазы в парафазу высота барьера увеличивается, что и приводит к эффекту ПТКС.

В то же время в некоторых оксидных гетероструктурах, диодах Шоттки и структурах металл-диэлектрик (сегнетоэлектрик)-полупроводник (МДП-структурах) наблюдается аномальное поведение электрических величин - так называемый «эффект отрицательной емкости». Это проявляется в изменении характера импеданса образца от емкостного к индуктивному. Исследование данного эффекта может привести к созданию новых устройств микро- и нанoeлектроники, в частности, к увеличению емкости сверхплотных динамических систем оперативной памяти [6–17]. Так как эффект отрицательной емкости проявляется в гетерофазных структурах, разумно предположить, что он связан с явлениями на межфазных границах различной природы: на границах кристаллитов в поликристаллах, на барьерах в полупроводниковых диодах, на границах металл-полупроводник или полупроводник-диэлектрик в МДП-структурах.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы явилось изучение в радиодиапазоне частот тестового сигнала эффекта отрицательной емкости на барьерах типа Шоттки, которые формируются в области границ зерен позисторной керамики.

2. Экспериментальная часть

Керамические образцы с исходной формулой $Ba_{1-x-y}Sr_xCe_yTiO_3$ ($x = 0.05$, $y = 0.003$) в форме таб-

леток диаметром 10 мм и толщиной 1 мм были получены методом прессовки по твердофазной технологии для позисторов [18]. Ионы трехвалентного церия внедряясь в решетку перовскита, замещают ионы двухвалентного бария, что приводит к формированию полупроводниковой керамики с электронным типом проводимости, т. е. имеет место следующая реакция:



После изготовления образцов было проведено микроскопическое исследование их морфологии и элементного состава с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6380LV. На рис. 1 показана микрофотография поверхности механических сколов керамики BST, позволяющая достаточно хорошо проанализировать форму и размер кристаллитов, а также межкристаллитное пространство. По характеру механического скола видно, что микроструктурная структура керамики достаточно однородна, при этом размер большинства зерен варьируется от 5 до 8 мкм. Данные элементного анализа показали, что отношение суммы концентрации N атомов бария и стронция к концентрации атомов титана $\frac{N_{Ba} + N_{Sr} + N_{Ce}}{N_{Ti}} = 0.96$ соответствует (в пределах погрешности) исходному составу.

Электрические измерения проводили в диапазоне частот $10^2 - 10^6$ Гц и интервале температур 348–385 К методом импедансной спектроскопии на LCR-метре WK-4270. Предварительно на поверхность образцов наносились In-Ga электроды. Было установлено, что для температурного

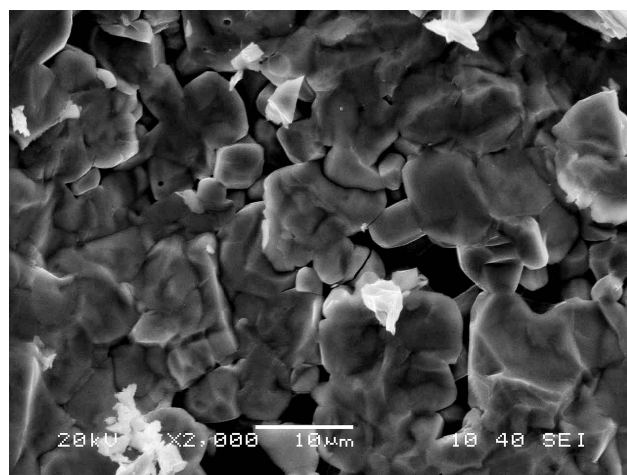


Рис. 1. Электронномикроскопическое изображение зерен керамики

интервала от 293–348 К сопротивление приконтактных областей незначительно по сравнению с сопротивлением самого образца.

Амплитуда тестового сигнала составляла 0.3 В, температура образцов регистрировалась термопарой с точностью до ±1 °С.

Показания LCR-метра позволяли определять значение модуля импеданса образца и угол сдвига фаз между током и напряжением. Динамическая проводимость Y рассчитывалась из данных импеданса Z по следующим формулам:

$$Y = \text{Re } Y + i \text{Im } Y = \frac{1}{Z}; Z = z \cos \varphi - iz \sin \varphi,$$

где Y и Z – комплексные величины, z – модуль импеданса, φ – угол сдвига фаз между током и напряжением, i – мнимая единица.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 изображена частотная зависимость действительной части комплексной проводимости при различных температурах. В области высоких температур проводимость монотонно растет, т. к. согласно [5] увеличивается высота потенциального барьера за счет уменьшения значений диэлектрической проницаемости вблизи границ зерен (рис 2а). Однако в температурной области ниже фазового перехода, когда эффект ПТКС проявляется еще слабо, наблюдается не-

типичное поведение: с ростом частоты проводимость уменьшается, а затем увеличивается, т. е. на частотной зависимости наблюдается минимум проводимости (рис. 2б). Такое поведение может отражать присутствие индуктивного элемента цепи, или эффект «отрицательной емкости». Структуры, в которых был обнаружен данный эффект, объединяет одно качество – инерционный характер проводимости, механизм которой в каждом конкретном случае может иметь свои особенности.

Здесь речь не идет о реальном эффекте проявления ЭДС самоиндукции, т. к. такой эффект должен усиливаться с ростом частоты, в то время как на исследуемых образцах он проявляется в низкочастотной области. Однако индуктивность можно считать инерционным фактором, отражающим наличие на межзеренных границах «запаздывающего барьера», как предложено в [19].

Рассмотрим упрощенную эквивалентную схему (рис. 3) межзеренной границы (МЗГ), где одно R - L звено отражает джоулево рассеяние энергии и инерционность носителей заряда, а другое R - C звено учитывает токи смещения и диэлектрические потери колебаний связанных носителей в области пространственного заряда (ОПЗ).

Пусть Y_1 и Y_2 – адмиттанс первого и второго звена соответственно (см. рис. 3). Тогда адмиттанс всей цепи $Y = Y_1 + Y_2$. Т. к. $Y = 1/Z$, получим:

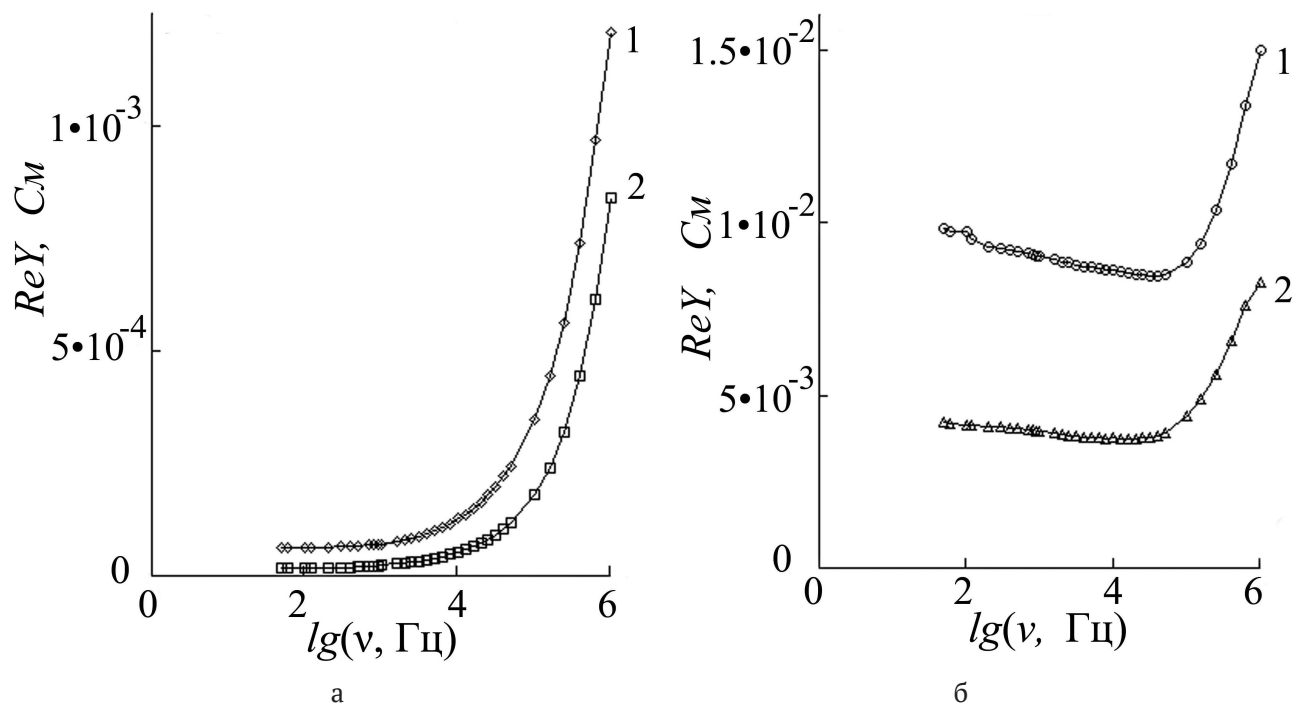


Рис. 2. Частотная зависимость действительной части комплексной проводимости при различных температурах: а – кривая 1 при $t = 75$ °С, кривая 2 при $t = 81$ °С; б – кривая 1 при $t = 103$ °С, кривая 2 при $t = 112$ °С

$$Y_1 = \frac{1}{Z_1} = \frac{1}{R_1 + i\omega L} = \frac{R_1}{R_1^2 + (\omega L)^2} - i \frac{\omega L}{R_1^2 + (\omega L)^2};$$

$$Y_2 = \frac{1}{Z_2} = \frac{1}{R_2 - \frac{i}{\omega C}} = \frac{R_2}{R_2^2 + \frac{1}{(\omega C)^2}} + i \frac{1}{R_2^2 + \frac{1}{(\omega C)^2}};$$

$$\text{Re}(Y_1) = \frac{R_1}{R_1^2 + (\omega L)^2}; \text{Re}(Y_2) = \frac{R_2}{R_2^2 + \frac{1}{(\omega C)^2}};$$

$$\text{Re}Y = \text{Re}(Y_1) + \text{Re}(Y_2).$$

где $\omega = 2\pi\nu$ – циклическая частота.

На рис. 4 представлены зависимости от частоты реальных компонент адмиттанса каждого звена и всей цепи. Видно, что $\text{Re} Y$ в диапазоне 10^2 – 10^5 Гц убывает, а затем увеличивается с ростом частоты. Таким образом, даже упрощенная схема с индуктивным элементом позволяет качественно интерпретировать результаты эксперимента.

В работе [20] был предложен способ представления экспериментальных данных для определенного диапазона частот с помощью СУ-диаграмм, где S и Y – реальные компоненты емкости и проводимости соответственно. Данный подход позволяет идентифицировать характерные особенности эквивалентных схем с индуктивно-емкостными элементами.

Полученные нами результаты в координатах SU показаны на рис. 5. Видно, что с ростом температуры форма кривых изменяется от характерных петель до почти монотонного спада. Кривые 1 и 2 точно соответствуют теоретическим расчетам по эквивалентной схеме с индуктивным элементом, полученным в [21].

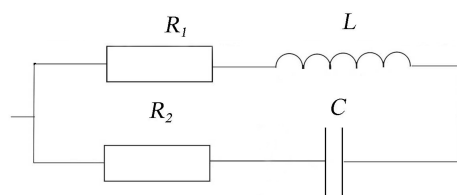


Рис 3. Упрощенная эквивалентная схема межзеренной границы

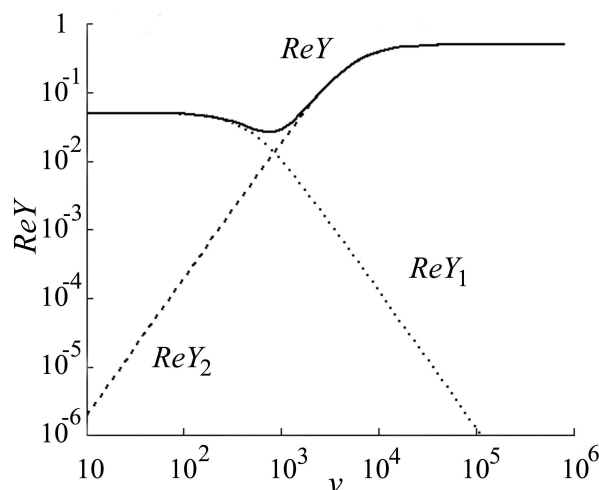


Рис 4. Зависимости от частоты реальных компонент адмиттанса каждого звена и всей цепи. Расчеты выполнены в пакете MathCAD при следующих значениях параметров (в условных единицах) $R_1 = 20, R_2 = 2, C = 10^{-4}, L = 4 \cdot 10^{-2}$

4. Заключение

Экспериментально установлено, что для керамического позистора на основе твердого раствора титаната бария-стронция с добавкой церия (0.3 ат. %) имеет место anomalous behavior динамической проводимости. Анализ упрощенной схемы межзеренной границы указывает

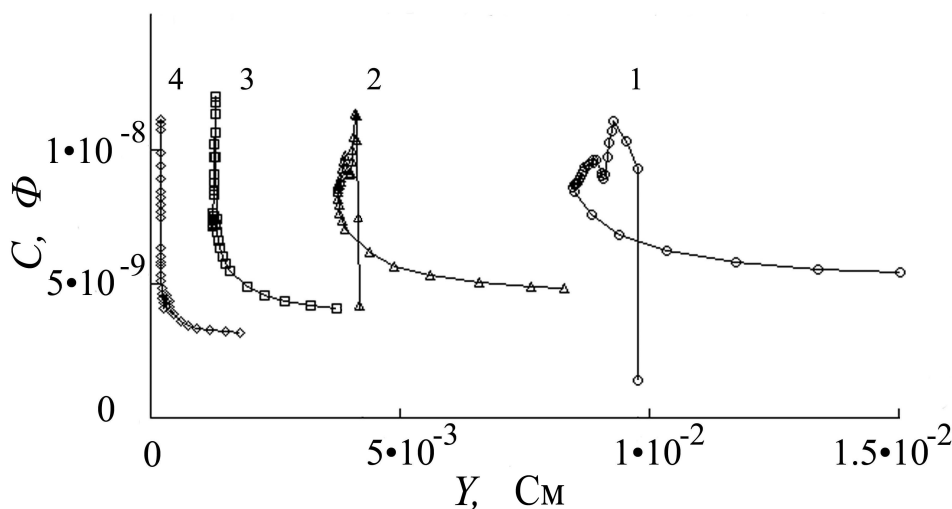


Рис 5. Зависимость емкости от проводимости при различных температурах (в °С) 1 – 75; 2 – 81; 3 – 87; 4 – 97

на проявление эффекта отрицательной емкости. Учитывая, что данный эффект имеет место как в приборах с p - n переходами, так и в полупроводниковых керамических образцах различного состава, можно считать, что он связан именно с процессами захвата носителей заряда в областях энергетических барьеров и, возможно, носит обобщенный характер.

Заявленный вклад авторов

Солодуха А. М. – концепция исследования, анализ результатов, редактирование текста. Григорян Г. С. – проведение исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Лайнс М., Гласс А. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. М.: Мир; 1981. 736 с.
2. Moulson A. J. *Electroceramics: Materials, Properties*. Wiley; 2003. p. 576. <https://doi.org/10.1002/0470867965>
3. Chen Y. L., Yang S. F. PTCR effect in donor doped barium titanate: review of compositions, microstructures, processing and properties. *Advances in Applied Ceramics*. 2011;110(5): 257–269. <https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000001>
4. Katsu H. *Crystal- and defect-chemistry of fine grained thermistor ceramics on BaTiO₃ basis with BaO-excess*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Information; 2011;18: p. 163.
5. Heywang W. Semiconducting barium titanate. *Journal of Materials Science*. 1971;6: 1214–1226. <https://doi.org/10.1007/BF00550094>
6. Champness C. H., Clark W. R. Anomalous inductive effect in selenium Schottky diodes. *Applied Physics Letters*. 1990;56(12): 1104–1106. <https://doi.org/10.1063/1.102581>
7. Wu X., Yang E. S., Evans H. L. Negative capacitance at metal-semiconductor interfaces *Journal of Applied Physics*. 1990;68(6): 2845–2848. <https://doi.org/10.1063/1.346442>
8. Гавриляченко В. Г., Кабиров Ю. В., Панченко Е. М., Ситало Е. И., Гавриляченко Е. В., Лянгузов Н. В. Особенности диэлектрического спектра CaCu₃Ti₄O₁₂ в низкочастотном диапазоне. *Физика твердого тела*. 2013;55(8): 1540–1543. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20322941>
9. Zagni N., Pavan P., Alam M. A. Two-dimensional MoS₂ negative capacitor transistors for enhanced (super-Nernstian) signal-to-noise performance of next-generation nano biosensors. *Applied Physics Letters*. 2019;114: 233102. <https://doi.org/10.1063/1.5097828>
10. Ko E., Shin J., Shin C. Steep switching devices for low power applications: negative differential capacitance/resistance field effect transistors. *Nano Convergence*. 2018; 5(2): 1–9. <https://doi.org/10.1186/s40580-018-0135-4>
11. Li J., Liu Y., Han G., Zhou J., Hao Y. Comparative study of negative capacitance field-effect transistors with different MOS capacitances. *Nanoscale Research Letters*. 2019;14(171): 1–6. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3013-z>
12. Peng Y., Liu Y., Han G., Zhang J., Hao Y. Germanium negative capacitance field effect transistors: impacts of Zr Composition in Hf_{1-x}Zr_xO₂. *Nanoscale Research Letters*. 2019;14(25): 1–8. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2927-9>
13. Peng Y., Han G., Xiao W., Wu J., Liu Y., Zhang J., Hao Y. Nanocrystal-embedded-insulator (NEI) ferroelectric FETs for negative capacitance device and non-volatile memory applications. *Nanoscale Research Letters*. 2019;14(115): 1–9. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2943-9>
14. Starzonek S., Drozd-Rzoska A., Rzoska J. S., Zhang K., Pawlikowska E., Kedzierska-Sar A., Szafran M., Gao F. Polymer matrix ferroelectric composites under pressure: Negative electric capacitance and glassy dynamics. *The European Physical Journal E*. 2019; 42(118): 1–7. <https://doi.org/10.1140/epje/i2019-11876-9>
15. Zhang S., Liu H., Zhou J., Liu Y., Han G., Hao Y. ZrO_x Negative capacitance field-effect transistor with sub-60 subthreshold swing behavior. *Nanoscale Research Letters*. 2021;16(21): 2–6. <https://doi.org/10.1186/s11671-020-03468-w>
16. Wong C., Salahuddin S. Negative capacitance transistors. *Proceedings of the IEEE*. 2019;107(1): 49–62. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2018.2884518>
17. Gupta A. K., Raman A., & Kumar N. Charge-plasma-based negative capacitance ring-FET: Design, investigation and reliability analysis. *Journal of Electronic Materials*. 2020;49(3): 4852–4863. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08205-8>
18. Мэклин Э. Д. Терморезисторы. М.: Радио и связь; 1983. 208 с.
19. Секушин Н. А., Истомина П. В., Рябков Ю. И., Голдин Б. А. Электрические свойства керамики, синтезированной из ильменитсодержащего природного сырья. *Известия Коми научного центра УрО РАН*. 2012;2(10): 20–28. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17954194>

20. Секушин Н. А. Способ представления экспериментальных данных по импеданс спектроскопии. *Электрохимия*. 2009;45(11): 1403–1408. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12952205>

21. Секушин Н. А. Двухчастотный критерий присутствия индуктивной составляющей в импедансе электрохимической ячейки. *Электрохимия*. 2010;46(3): 362–370. <https://elibrary.ru/item.asp?id=13726750>

Информация об авторах

Григорян Геворг Сергеевич, к. ф.-м. н., кафедра экспериментальной физики, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: gri7287@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0002-9850-8341>.

Солодуха Александр Майорович, д. ф.-м. н., профессор кафедры экспериментальной физики, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: asn2@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4373-3883>.

Поступила в редакцию 05.04.2021; одобрена после рецензирования 26.04.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 532.614

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3432>

О пределах применимости уравнений Юнга

М. П. Дохов 

Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В. М. Кокова,
пр. Ленина, 1 «В», Нальчик 360030, Кабардино-Балкарская Республика, Российская Федерация

Аннотация

В статье на основе термодинамики межфазных явлений дано обоснование справедливости уравнений Юнга для описания равновесной трехфазной системы с любыми типами межатомной связи.

Смачивание, адгезия, растворение, поверхностная адсорбция и другие поверхностные явления являются важными характеристиками, во многом определяющими качество и долговечность материалов, развитие технологии ряда производств, в том числе сварки, пайки, спекания металлических и неметаллических порошков и другие. Поэтому их изучение является актуальной задачей.


Используя экспериментальные данные поверхностных энергий жидкостей (расплавов) и краевых углов, имевшиеся раньше в литературе, были вычислены поверхностные энергии многих твердых металлов, оксидов, карбидов и других неорганических и органических материалов без учета величины межфазной энергии на границе раздела твердое тело – жидкость (расплав). Одни исследователи, предполагая, что при остром краевом угле межфазная энергия мала, пренебрегали ею, принимая её равной нулю. Другие, зная, что эту величину нельзя измерить, измеряли и вычисляли разность между поверхностной энергией твердого тела и межфазной энергией твердого тела с жидкостью (расплавом), равной произведению поверхностной энергии этой жидкости на косинус краевого угла. Ясно, что эти методики определения поверхностной энергии с такими грубыми допущениями связаны с большими погрешностями.

В настоящей работе на примерах показано, как раньше рассчитывались поверхностные энергии твердых тел и как можно исправить недостатки прежних расчётов.

Ключевые слова: поверхностная энергия, межфазная энергия, угол смачивания, никель, кобальт, графит, карбид титана

Для цитирования: Дохов М. П. О пределах применимости уравнений Юнга. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3432>

For citation: Dokhov M. P. On the limitations of the applicability of Young's equations. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 218–222. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3432>

 Дохов Магомед Пашевич, e-mail: innagubachikova@mail.ru

© Дохов М. П., 2021



1. Введение

С тех пор как Т. Юнгом были выведены два уравнения, названные его именем, некоторые исследователи межфазных явлений подвергали их ревизии: одни отрицали их справедливость, другие отмечали ограниченную применимость, третьи пытались вывести новые альтернативные уравнения.

Как известно, первое уравнение Юнга связывает работу адгезии W_A с поверхностной энергией жидкости (расплава) $\sigma_{рп}$ и краевым углом Θ :

$$W_A = \sigma_{рп} (1 + \cos \Theta). \quad (1)$$

Уравнение (1) является теоретически и практически обоснованным, тем не менее некоторые авторы не признали его как уравнение Юнга. Вот, что пишет по этому поводу Н. К. Адам в работе [1]: «Юнг не только сформулировал уравнение (1) с адгезией, но он также указал его бессмысленность, когда W_A больше, чем $2\sigma_{рп}$ ».

Другими словами, Юнг указал также пределы применимости уравнения (1), хотя это иногда забывают, незаслуженно критикуя уравнение в целом за его неприменимость при $\Theta = 0$, – пишет Ю. В. Найдич [2].

Второе уравнение, полученное Юнгом, записывают в виде:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{тп} - \sigma_{тж}}{\sigma_{рп}}, \quad (2)$$

где $\sigma_{тп}$, $\sigma_{тж}$, $\sigma_{рп}$ – поверхностные энергии на соответствующих трех межфазных границах: твердое – пар, твердое тело – расплав и расплав – пар.

Сложнее обстоит дело с уравнением (2). Несмотря на более чем 215-летнюю давность, многочисленные работы, посвященные теоретическому выводу уравнения (2) и широкое применение его на практике при анализе явлений смачиваемости до настоящего времени сколько-нибудь строгая экспериментальная проверка этого уравнения (для случая твердое тело – жидкость – пар) не проведена. Последнее обстоятельство является следствием того, что до настоящего времени нет достаточно надежных методов определения абсолютных значений величин межфазных энергий. Все это привело к тому что уравнение Юнга (2) с момента появления является предметом периодически возникающих дискуссий [2].

Цель настоящей работы – показать, что в целом уравнения Юнга правильно описывают равновесие трехфазных систем.

2. Методика вычисления поверхностной энергии твердых карбида титана и графита

В работе [3] был проведен анализ существующих методов измерения и результатов, полученных различными авторами поверхностной энергии твердых карбидов с использованием уравнения Юнга (2).

Авторы [3] рассматривали систему жидкий никель – карбид титана (Ni-TiC). Угол смачивания никеля на карбиде титана равен 4° в вакууме при температуре 1728 К. Предположив, что $\sigma_{тж}$ равна нулю, а поверхностная энергия никеля равным 1934 мДж/м², путем подстановки в уравнение Юнга (2) соответствующих значений величин, авторы находят поверхностную энергию карбида титана:

$$\sigma_{тп} = 0 + 1934 \cdot 0.998 = 1930 \text{ мДж/м}^2. \quad (3)$$

Далее авторы отмечают, что сделанное ими допущение о том, что $\sigma_{тж} = 0$, возможно ошибочно, то для поверхностной энергии карбида титана можно ожидать несколько более высокие значения величины $\sigma_{тп}$.

Путем подобных расчетов авторами [3] также была определена минимальная поверхностная энергия графита. Чистый жидкий кобальт с графитом в вакууме при температуре 1773 К, образует краевой угол, равный 35° . Принимая поверхностную энергию жидкого кобальта равной 1942 мДж/м², а $\sigma_{тж}$ равной нулю, они получили согласно уравнению (2) для минимальной поверхностной энергии графита в атмосфере паров кобальта значение величины 1590 мДж/м². В этом случае эта величина также несколько занижена на неизвестное значение $\sigma_{тж}$.

До недавнего времени исследователи не могли вычислять межфазную энергию $\sigma_{тж}$. Поэтому они вынуждены были довольствоваться тем, что вычисляли либо разность $\sigma_{тп} - \sigma_{тж}$, либо, предполагая, что при краевом угле $\Theta < \pi/2$ межфазная энергия мала, ее пренебрегали, как сказано выше, например, в [3–7].

Ранее в [8] была получена термодинамическая формула, позволяющая вычислить $\sigma_{тж}$ по известным значениям поверхностной энергии жидкости (расплава) $\sigma_{рп}$ и углу смачивания Θ :

$$\sigma_{тж} = \sigma_{рп} \left(\frac{2 - 3 \cos \Theta + \cos^3 \Theta}{4} \right)^{1/3}. \quad (4)$$

Подставляя приведенные выше численные значения величин в формулу (4), или воспользо-

вавшись таблицей, составленной на основании формулы (4), для системы Ni-TiC, получим [8-9]:

$$\sigma_{\text{ТЖ}} = 1934 \cdot \left(\frac{2 - 3 \cdot 0.9976 + 0.9976^3}{4} \right)^{1/3} = 32 \text{ мДж/м}^2. \tag{5}$$

Аналогичный расчет для системы кобальт-графит даст результат, равный $\sigma_{\text{ТЖ}} = 553 \text{ мДж/м}^2$.

При расчете нами использована ранее составленная таблица относительных значений величин $\sigma_{\text{ТЖ}}/\sigma_{\text{РП}}$ в зависимости от краевого угла.

С учетом последних результатов $\sigma_{\text{ТЖ}}$ поверхностные энергии твердых карбида титана и графита будут равными 1962 и 2144 мДж/м² соответственно.

Работу адгезии никеля к карбиду титана и кобальта к графиту можно вычислить из двух тождественных уравнений - по уравнению (1) и уравнению Дюпре:

$$W_A = \sigma_{\text{ТП}} + \sigma_{\text{РП}} - \sigma_{\text{ТЖ}}. \tag{6}$$

Подставляя, например, в (6) численные значения величин, получим:

$$W_{A1}(\text{Ni} - \text{TiC}) = 3864 \text{ мДж/м}^2, \\ W_{A2}(\text{Co} - \text{графит}) = 3532 \text{ мДж/м}^2.$$

Подставляя в (1) численные значения величин убедимся, что с погрешностью $\pm 1 \text{ мДж/м}^2$ получаются результаты, совпадающие с результатами, полученными по уравнению (6).

Рассмотрим еще один пример.

В работе [4] изучалось влияние кремния на межфазные свойства малоуглеродистой жидкой стали. Одновременно измерялись краевые углы, образуемые сталью на подложке оксида хрома Cr₂O₃, в зависимости от концентрации кремния в стали.

В [4] нас интересовали численные значения краевых углов, но авторы представили их в виде графиков, поэтому по разностям $\sigma_{\text{ТП}} - \sigma_{\text{ТЖ}}$, приведенными авторами, и по их экспериментальным данным поверхностного натяжения жидкой стали, нами были рассчитаны краевые углы Θ для каждой концентрации кремния в стали. Разности $\sigma_{\text{ТП}} - \sigma_{\text{ТЖ}}$ для подложки из Cr₂O₃ не только снижались по мере увеличения концентрации кремния, но даже меняли свой знак, что свидетельствует о хорошей смачиваемости расплавами с участием жидкого кремния, оксида хрома. Затем, зная краевые углы и поверхностные натяжения расплавов, мы смогли вычислить межфазные характеристики: $\sigma_{\text{ТЖ}}$, $\sigma_{\text{ТП}}$ и W_A , причем в случае $\sigma_{\text{ТП}}$, $\sigma_{\text{ТЖ}}$ не как разности, а как отдельные величины.

Далее здесь рассмотрим еще один аспект проблемы определения межфазной энергии на границе раздела твердое тело – жидкость (расплав). С этой целью воспользуемся приведенными в работе [10] данными поверхностной энергии твердого оксида хрома. Авторы приводят значение величины поверхностной энергии оксида хрома при $T = 0 \text{ К}$: $\sigma_{\text{ТП}} = 1400 \text{ мДж/м}^2$. Значение величины температурного коэффициента $d\sigma_{\text{ТП}}/dT = -0.25 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$. Применяя эти данные к данным полученным в [4], а именно к изотерме краевых углов Θ , и используя концентрационную зависимость поверхностного натяжения жидкого кремния при температуре измерения краевых углов $T_{\text{изм}} = 1823 \text{ К}$, получим:

$$\sigma_{\text{ТП}}(1823 \text{ К}) = 1400 - 0.25(1823 - 0) = 1400 - 456 = 944 \text{ мДж/м}^2.$$

Затем найдем межфазную энергию на границе раздела твердый оксид – жидкая сталь по формуле (2) с использованием величины $\sigma_{\text{ТП}} = 944 \text{ мДж/м}^2$ и сравним их с нашими расчетами.

В табл.1 и 2 приведены полученные результаты.

Таблица 1. Зависимость межфазных характеристик от концентрации кремния в системе твердый оксид хрома – жидкая малоуглеродистая сталь

Si, ат. %	Подложка из Cr ₂ O ₃					W _A , мДж/м ²
	σ _{РП} , мДж/м ²	Θ, град	-(σ _{ТП} - σ _{ТЖ}), мДж/м ²	σ _{ТЖ} , мДж/м ²	σ _{ТП} , мДж/м ²	
1.0	1430	110	490	1297	808	940
4.0	1360	98	190	1150	960	1170
9.5	1300	87	-65	1004	1072	1365
18.0	1200	87	-63	927	990	1263
25.4	1040	76	-250	713	964	1291
34.0	820	62	-385	458	843	1205
45.0	715	48	-460	299	777	1193

Таблица 2. Отклонение $\Delta\sigma_{\text{ТП}}$ и $\Delta\sigma_{\text{ТЖ}}$ от первоначальных расчетов

1	$\Delta\sigma_{\text{SL1}} = 136$
2	$\Delta\sigma_{\text{SV1}} = 136$
3	$\Delta\sigma_{\text{SL2}} = -86$
4	$\Delta\sigma_{\text{SV2}} = -86$
5	$\Delta\sigma_{\text{SL3}} = -128$
6	$\Delta\sigma_{\text{SV3}} = -128$
7	$\Delta\sigma_{\text{SL4}} = -46$
8	$\Delta\sigma_{\text{SV4}} = -46$
9	$\Delta\sigma_{\text{SL5}} = -20$
10	$\Delta\sigma_{\text{SV5}} = -20$
11	$\Delta\sigma_{\text{SL6}} = 101$
12	$\Delta\sigma_{\text{SV6}} = 101$
13	$\Delta\sigma_{\text{SL7}} = 167$
14	$\Delta\sigma_{\text{SV7}} = 167$

3. Обсуждение результатов исследований

Из изложенного материала следует, что до относительно недавнего времени невозможно было в расчетах поверхностной энергии твердых тел учитывать межфазную энергию $\sigma_{\text{ТЖ}}$, так как она не измерима в эксперименте, а для ее расчета отсутствовала соответствующая формула. Выведенная нами формула позволяет определять $\sigma_{\text{ТЖ}}$ в диапазоне изменения краевого угла, начиная от 1 до 180°. Угол смачивания, равный нулю, является сингулярной точкой, при которой и межфазная энергия $\sigma_{\text{ТЖ}}$ равна нулю, что также вытекает из формулы (4).

Для данной трехфазной системы чем меньше краевой угол, тем меньше межфазная энергия на границе раздела твердая фаза жидкость (расплав). В случае ($\Theta < 90^\circ$) величина поверхностной свободной энергии твердого тела на границе с насыщенным паром жидкости определяется как сумма межфазной энергии $\sigma_{\text{ТЖ}}$ и $\sigma_{\text{РП}} \cdot \cos \Theta$, причем с ростом краевого угла вклад $\sigma_{\text{ТЖ}}$ гораздо быстрее растет, чем $\sigma_{\text{РП}}$. При ($\Theta > 90^\circ$), наоборот, чем ближе к 180°, тем поверхностная энергия твердого тела становится меньше. Если бы угол смачивания равный 180° был достижим, поверхностная энергия такого твердого тела равнялась бы нулю.

Из табл. 2 следует самое интересное, что рост $\sigma_{\text{ТЖ}}$ увеличивает на столько же $\sigma_{\text{ТП}}$. Уменьшение $\sigma_{\text{ТЖ}}$ на столько же снижает $\sigma_{\text{ТП}}$. При этом работа адгезии не изменяется. Это и понятно, так как в

выражении Дюпре поверхностная энергия твердого тела и межфазная энергия на границе твердое тело – жидкость (расплав) входят с разными знаками. Изменение поверхностной энергии твердого тела компенсируется межфазной энергией. Это удивительное явление возможно связано с влиянием адсорбции паров жидкости на поверхностную энергию твердого тела, изменяющей в свою очередь $\sigma_{\text{РП}}$ и $\sigma_{\text{ТЖ}}$ одновременно при изменении краевого угла.

4. Выводы

1. На примерах контактов высокоэнергетических поверхностей показана справедливость уравнений Юнга.

2. Впервые проведены расчеты межфазных энергий карбида титана на границе с жидким никелем и графита с жидким кобальтом.

3. Определены поверхностные энергии твердых карбида титана и графита с учетом межфазных энергий соответствующих систем.

4. Вычислены работы адгезии жидких металлов к карбиду титана и графиту соответственно.

5. Вычислены также отклонения межфазных энергий $\sigma_{\text{ТЖ}}$ и поверхностных энергий $\sigma_{\text{ТП}}$ при использовании постоянного значения величины $\sigma_{\text{ТП}}$ по сравнению с нашими расчетами.

6. Показано, что чем больше краевой угол, тем больше вклад межфазной энергии в поверхностную энергию твердых тел в пределах острого краевого угла.

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. Adam N. K. Use of Term “Young’s Equation” for contact angles. *Nature*. 1957;180(4590): 809-810. <https://doi.org/10.1038/180809a0>
2. Найдич Ю. В. *Контактные явления в металлических расплавах*. Киев: Наук. Думка; 1972. 196 с.
3. Керметы / Под ред. Дж. Р. Тинккло и У. Б. Крэндалла; перевод с англ. В. Н. Вигдоровича. М.: Изд-во иностр. лит.; 1962. с. 18-85.
4. Ватолин Н. А., Ухов Ф. В. *Влияние кремния на межфазные свойства малоуглеродистой стали. Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел*. Киев; Наук. Думка; 1972. с. 186-189.
5. Zisman W. A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. *Advances in*

Chemistry. 1964;43: 1–51. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001>

6. Good J. R., Girifalco L. A. A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data. *The Journal of Physical Chemistry*. 1960;64(5): 561–565. <https://doi.org/10.1021/j100834a012>

7. Kingery W. D. Metal-ceramic interactions: IV, Absolute measurement of metal-ceramic interfacial energy and the interfacial adsorption of silicon from iron-silicon alloys. *Journal of the American Ceramic Society*. 1954;37(2): 42–45. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb14002.x>

8. Дохов М. П., Кокоева М. Н. Межфазные энергии некоторых полимеров на границе с водными растворами спиртов. *Журнал современные наукоемкие технологии*. 2014;55(9): 64–66. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22025127>

9. Дохов М. П. О связи межфазной энергии на границе раздела твердое тело-расплав с поверх-

ностной энергией отдельных фаз. *Успехи современного естествознания*. 2007;10: 85–87. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9935322>

10. Ватолин Н. А., Тимофеев А.И. Свободная поверхностная энергия твердых кристаллических оксидов. *Доклады Академии Наук СССР*. 1988;302(2): 358–362.

Информация об авторе

Дохов Магомед Пашевич, д. т. н., профессор кафедры технической механики и физики Кабардино-Балкарского государственного аграрного университета им. В. М. Кокова, Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика, Российская Федерация; e-mail: innagubachikova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3224-9850>.

Поступила в редакцию 05.04.2021; одобрена после рецензирования 17.04.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.64: 546.26-162

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3433>

Структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице

Г. В. Козлов¹, Гас. М. Магомедов², Гус. М. Магомедов², И. В. Долбин^{1✉}

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова,
ул. Чернышевского, 173, Нальчик 360004, Кабардино-Балкарская Республика, Российская Федерация

²Дагестанский государственный педагогический университет,
ул. Яраского, 57, Махачкала 367003, Республика Дагестан, Российская Федерация

Аннотация

Выполнен аналитический структурный анализ межфазных эффектов и различия армирующей способности углеродных нанотрубок для нанокомпозитов полидициклопентадиен/углеродные нанотрубки с эластомерной и стеклообразной матрицей. Показано, что в общем случае армирующим (усиливающим) элементом структуры полимерных нанокомпозитов является совокупность нанонаполнителя и межфазных областей. Углеродные нанотрубки в полимерной матрице нанокомпозита образуют кольцеобразные формирования, чей радиус сильно зависит от объемного содержания нанонаполнителя. Поэтому структурный армирующий элемент нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки можно рассматривать как кольцеобразные формирования углеродных нанотрубок, покрытых межфазным слоем, чья структура и свойства отличаются от характеристик объемной полимерной матрицы. В силу такого определения эффективный радиус кольцеобразных формирований увеличивается на величину толщины межфазного слоя. В свою очередь, уровень межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель однозначно определяется радиусом указанных формирований углеродных нанотрубок. Для рассматриваемых нанокомпозитов более высокая степень усиления для эластомерной матрицы по сравнению со стеклообразной определяется большей толщиной межфазного слоя. Показано, что кольцеобразные формирования нанотрубок успешно моделируются как структурный аналог макромолекулярных клубков разветвленных полимеров, что позволяет оценить эффективный (реальный) уровень анизотропии этого нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита. Указанный уровень, характеризуемый аспектным отношением нанотрубки, однозначно определяет степень усиления нанокомпозитов при фиксированном содержании нанонаполнителя.

Ключевые слова: нанокомпозит, углеродные нанотрубки, структура, межфазный слой, кольцеобразные формирования, степень усиления

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

For citation: Kozlov G. V., Magomedov Gas. M., Magomedov Gus. M., Dolbin I. V. The structure of carbon nanotubes in a polymer matrix. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 223–228. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3433>

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

© Козлов Г. В., Магомедов Гас. М., Магомедов Гус. М., Долбин И. В., 2021



1. Введение

Авторы [1] показали, что углеродные нанотрубки (УНТ) как в растворе, так и полимерной матрице нанокompозита формируют кольцеобразные структуры, внешне похожие на макромолекулярные клубки разветвленных полимеров [1, 2]. В работе [2] было аналитически исследовано формирование указанных структур, дан ряд методов расчета их радиуса и показана зависимость свойств нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна) от структуры УНТ. В связи с этой проблемой представляет интерес один хорошо известный эффект – степень усиления одного и того же нанокompозита независимо от типа наполнителя всегда существенно выше для нанокompозита с эластомерной матрицей по сравнению со стеклообразной [3–5]. Такой же эффект наблюдался и для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки [6–9]. Очевидно, что радиус кольцеобразных формирований УНТ не может резко измениться при указанном переходе, поскольку эластомерная матрица (особенно сшитая) обладает достаточно высокими вязкостью и прочностью, чтобы не допустить сколько-нибудь существенного изменения структуры кольцеобразных формирований УНТ, т. е. их радиуса. Поэтому целью настоящей работы является исследование описанного выше эффекта и разработка структурной модели для его количественного описания.

2. Экспериментальная часть

В качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), имеющие внешний диаметр 15–20 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 0.5–20 мкм. Эти МУНТ были функционализированы нонборнеом для повышения уровня межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель. В качестве полимерной матрицы использован полидидецклопентадиен (ПДЦПД) [10].

Для получения нанокompозитов функционализированные МУНТ диспергировались в водном растворе ПДЦПД и подвергались обработке ультразвуком для улучшения диспергирования нанонаполнителя. Затем эта смесь перемешивалась с катализатором (дихлор-(3-метил-2-бутенилидин) бис-(три-циклофентил) фосфином рутения) до получения однородного раствора и сшивалась в течение 2 ч при 343 К и 1.5 ч при 443 К [10].

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на универсальной испы-

тательной машине Instron 5569 согласно ASTM D638 (образцы типа V) при температуре 293 К и скорости ползуна 1 мм/мин. Каждый результат был получен как усреднение данных четырех испытаний [10].

Динамический механический анализ (ДМА) выполнен с использованием прибора TA Instruments модели Q800 DMA. Образцы испытаны на растяжение с частотой 1 Гц в интервале температур 303–583 К при скорости нагрева 3 К/мин. Образцы имели размеры 35×5×1 мм [10].

3. Результаты и обсуждение

Авторы [2] использовали несколько методов расчета радиуса кольцеобразных формирований УНТ R_{CNT} . Один из них, предложенный в работе [11], учитывает только геометрические параметры углеродных нанотрубок и их объемное содержание φ_n :

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

где L_{CNT} и r_{CNT} – длина и радиус углеродной нанотрубки соответственно.

Величину φ_n можно определить согласно хорошо известной формуле [12]:

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

где W_n и ρ_{CNT} – массовое содержание и плотность углеродных нанотрубок, соответственно. Для нанокompозитов ПДЦПД/МУНТ величина W_n варьировалась в пределах 0.05–0.40 масс. %.

Для углеродных нанотрубок величину $\rho_{УНТ}$ можно оценить следующим образом [12]:

$$\rho_{CNT} = 188(D_{CNT} - d_{CNT})^{1/3}, \text{ кг/м}^3, \quad (3)$$

где D_{CNT} и d_{CNT} – наружный и внутренний диаметр нанотрубки соответственно.

Другой метод расчета R_{CNT} (R''_{CNT}) учитывает реальные условия формирования структуры УНТ в полимерной матрице нанокompозита (например, обработку ультразвуком [13], функционализацию [14,15] и т. п.) и использует следующую эмпирическую формулу [2]:

$$b_\alpha = 57 \left[(R''_{CNT})^2 - 0.022 \right], \quad (4)$$

где b_α – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии для полимерного нанокompозита, а R''_{CNT} дается в мкм.

Величину b_α можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [12]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(c b_\alpha \varphi_n)^{1,7}, \quad (5)$$

где E_n и E_m – модуль упругости нанокомпозита и исходного матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита), c – постоянный коэффициент, равный ~ 2.8 для углеродных нанотрубок [12].

На рис. 1 приведено сравнение зависимостей R'_{CNT} и R''_{CNT} от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ со стеклообразной и эластомерной матрицей. Как можно видеть, если для первой из указанных серий нанокомпозитов значения R'_{CNT} и R''_{CNT} близки по абсолютной величине (их среднее расхождение составляет менее 9 %), то в случае эластомерной матрицы величина R''_{CNT} вдвое превышает R'_{CNT} . Как отмечалось выше, «разбухание» кольцеобразных формирований УНТ вдвое в матрице сшитого эластомера маловероятно, поэтому следует рассмотреть физические основы наблюдаемого эффекта.

В настоящее время хорошо установлены два факта. Во-первых, экспериментально [10] и теоретически [16] показано, что модуль упругости межфазных областей в полимерных нанокомпозитах существенно превышает соответствующий показатель для объемной полимерной матрицы и по абсолютной величине близок к модулю упругости агрегатов нанонаполнителя. Во-вторых, при малых содержаниях нанонаполнителя в нанокомпозитах полимер/углеродные нанотрубки формируются очень протяженные межфазные области, чья толщина l_{if} может на порядок и более превышать радиус собственно нанотрубки [10]. Так, для рассматриваемых нанокомпозитов с эластомерной матрицей при среднем радиусе МУНТ $r_{CNT} = 8.75$ нм величина l_{if} варьируется в пределах 125–226 нм [10], т. е. превышает r_{CNT} в 14.3–25.8 раз. Из приведенных выше наблюдений следует, что армирующим элементом нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки являются кольцеобразные формирования УНТ с окружающим их межфазным слоем. Тогда эффективный радиус такого армирующего элемента R'''_{CNT} можно записать следующим образом:

$$R'''_{CNT} = R'_{CNT} + l_{if}. \quad (5)$$

Значения l_{if} для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной матрицей приведены в работе [10], а для этих же нанокомпозитов со стек-

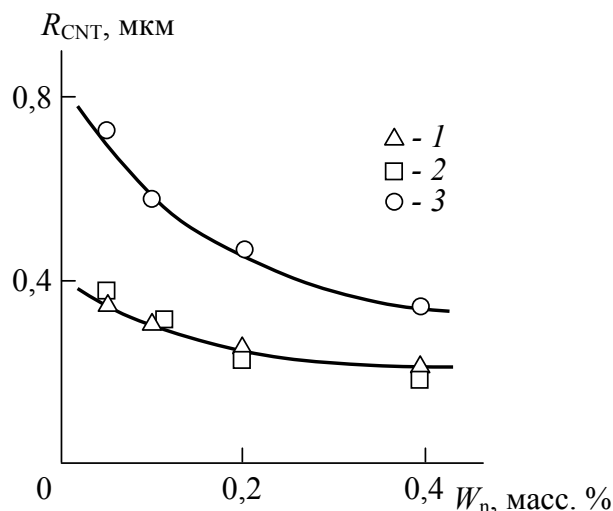


Рис. 1. Зависимости радиуса кольцеобразных формирований МУНТ R_{CNT} от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ со стеклообразной (1, 2) и эластомерной (3) матрицей. Расчет R_{CNT} выполнен согласно уравнениям (4) (1, 3) и (1) (2).

лообразной матрицей величины l_{if} определены следующим образом. Сначала оценивалась относительная доля межфазных областей φ_{if} с помощью соотношения [12]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{if})^{1,7}. \quad (6)$$

Затем можно рассчитать величину l_{if} используя следующее уравнение [16]:

$$\varphi_{if} = \left(\frac{l_{if}^2 + 2r_{CNT}l_{if}}{r_{CNT}^2} \right) \varphi_n. \quad (7)$$

На рис. 2 приведено сравнение величин радиуса кольцеобразных формирований R''_{CNT} и R'''_{CNT} , рассчитанных согласно уравнениям (4) и (5) соответственно, для нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной и стеклообразной матрицей. Как можно видеть, наблюдается хорошее соответствие величин R_{CNT} , рассчитанных обоими указанными методами. Это соответствие подтверждает сделанное выше предположение о природе армирующего элемента в нанокомпозитах полимер/углеродные нанотрубки. Следует отметить, что в случае нанокомпозитов ПДЦПД/МУНТ со стеклообразной матрицей использование радиуса кольцеобразных формирований R'''_{CNT} вместо R'_{CNT} (рис. 1) дает даже несколько лучшее соответствие этого параметра – среднее расхождение R''_{CNT} и R'''_{CNT} составляет менее 7 %.

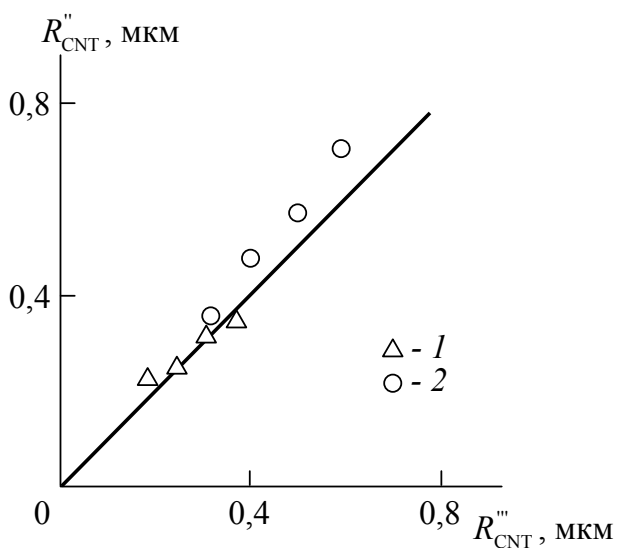


Рис. 2. Сравнение радиуса кольцеобразных формирований МУНТ R''_{CNT} и R'''_{CNT} , рассчитанных согласно уравнениям (4) и (5) соответственно, для нанокompозитов ПДЦПД/МУНТ. Прямая линия дает отношение 1:1

Как известно [17], углеродные нанотрубки считаются наиболее перспективным нанонаполнителем для полимерных нанокompозитов в силу двух факторов: высокого продольного модуля упругости этого нанонаполнителя, который может достигать 1000–2000 ГПа, и высокой номинальной степени анизотропии. Однако на практике эти ожидания, как правило, не оправдываются. Причина этого хорошо известна: в общем случае нанокompозиты усиливаются не наночастицами, а их агрегатами, в роли которых в случае углеродных нанотрубок выступают их кольцеобразные формирования [1, 2]. Определить реальный уровень анизотропии УНТ в таких агрегатах можно моделированием кольцеобразных формирований УНТ как макромолекулярных клубков разветвленных полимеров [1, 18]. В этом случае персистентная длина L_p кольцеобразного формирования определяется с помощью следующего уравнения [19]:

$$(R'''_{CNT})^2 = \frac{L_{CNT} L_p}{6}, \tag{8}$$

а реальное аспектное отношение α рассчитывается как отношение [20]:

$$\alpha = \frac{L_p}{D_{CNT}}. \tag{9}$$

Как известно [12], уровень межфазной адгезии, характеризуемый параметром b_α , во многом

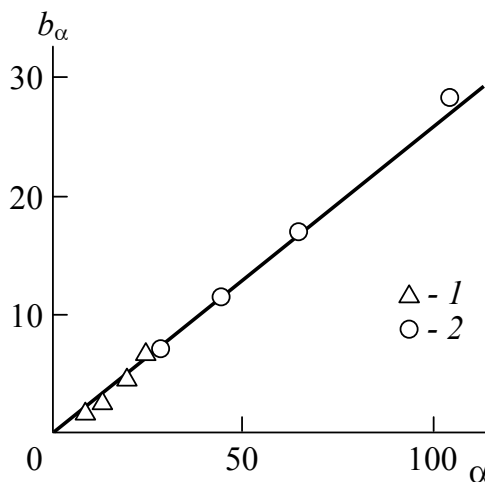


Рис. 3. Зависимость параметра b_α , характеризующего уровень межфазной адгезии, от реального аспектного отношения МУНТ α для нанокompозитов ПДЦПД/МУНТ

определяет свойства нанокompозитов. На рис. 3 приведена зависимость параметра b_α от реальной степени анизотропии углеродных нанотрубок, характеризуемой аспектным отношением α . Как можно видеть, получена линейная корреляция между этими параметрами, которую можно описать аналитически следующим эмпирическим уравнением:

$$b_\alpha = 0,257\alpha. \tag{10}$$

Подстановка формулы (10) в соотношение (5) позволяет получить следующее уравнение для определения степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(0,72\alpha\phi_n)^{1,7}. \tag{11}$$

На рис. 4 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнению (11) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной и стеклообразной матрицей. Как можно видеть, в обоих случаях получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет ~ 2 %, что соответствует экспериментальной погрешности определения этого параметра [10]). Отметим, что различие величин E_n/E_m при одинаковых значениях ϕ_n определяется только одним параме-

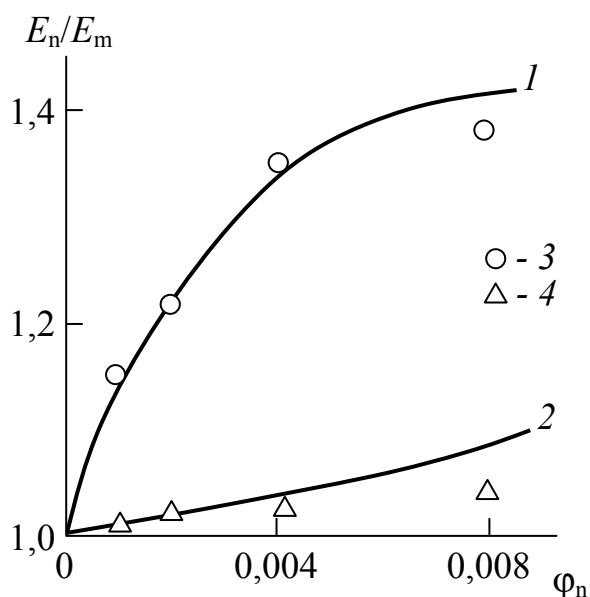


Рис. 4. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (11) (1, 2) и полученных экспериментально (3, 4) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПДЦПД/МУНТ с эластомерной (1, 3) и стеклообразной (2, 4) матрицей

тром – реальным аспектным отношением МУНТ α . В свою очередь, согласно уравнениям (5), (8) и (9), различие величин α для нанокompозитов с эластомерной и стеклообразной матрицей определяется только толщиной межфазного слоя l_{if} .

4. Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что в нанокompозитах полимер/углеродные нанотрубки армирующим элементом является кольцеобразное формирование (агрегат) углеродных нанотрубок, окруженное межфазным слоем. В силу этого обстоятельства эффективный радиус указанного формирования увеличивается на толщину межфазного слоя. Моделирование кольцеобразного формирования нанотрубок как макромолекулярного клубка разветвленного полимера показало, что именно эффективный радиус этого структурного армирующего элемента нанокompозита определяет реальный уровень анизотропии углеродных нанотрубок. Этот уровень, характеризующий реальным аспектным отношением нанотрубки, при постоянном объемном содержании нанонаполнителя является единственным фактором, определяющим степень усиления нанокompозита.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

- Schaefer D. W., Justice R. S. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*. 2007;40(24): 8501–8517. <https://doi.org/10.1021/ma070356w>
- Атлуханова Л. Б., Козлов Г. В. *Физикохимия нанокompозитов полимер-углеродные нанотрубки*. М.: Изд-во «Спутник +»; 2020. 292 с.
- Cho H., Lee H., Oh E., Lee S.-H., Park H. J., Yoon S.-B., Lee C.-H., Kwak G.-H., Lee W. J., Kim J., Kim J. E., Lee K.-H. Hierarchical structure of carbon nanotube fibers, and the change of structure during densification by wet stretching. *Carbon*. 2018;136: 409–416. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.071>
- Ata M. S., Poon R., Syed A. M., Milne J., Zhitomirsky I. New developments in non-covalent surface modification, dispersion and electrophoretic deposition of carbon nanotubes. *Carbon*. 2018;130: 584–598. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.066>
- Li H., Branicio P. S. Ultra-low friction of graphene/ C_{60} /graphene coatings for realistic rough surfaces. *Carbon*. 2019;152: 727–737. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.020>
- Tan W., Stallard J. C., Smail F. R., Boies A. M., Fleck N. A. The mechanical and electrical properties of direct-spun carbon nanotube mat-epoxy composites. *Carbon*. 2019;150: 489–504. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.118>
- Smail F., Boies A., Windle A. Direct spinning of CNT fibres: Past, present and future scale up. *Carbon*. 2019;152: 218–232. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.024>
- Zhang S., Hao A., Nguen N., Oluwalowo A., Liu Zh., Dessureault Y., Park J. G., Liang R. Carbon nanotube/carbon composite fiber with improved strength and electrical conductivity via interface engineering. *Carbon*. 2019;144: 628–638. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.091>
- Schaefer D. W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orlor E. B. Carbon nanofiber reinforcement of soft materials. *Soft Matter*. 2008;4(10): 2071–2078. <https://doi.org/10.1039/b805314f>
- Jeong W., Kessler M. R. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites. *Chemistry of*

Materials. 2008;20(22): 7060–7068. <https://doi.org/10.1021/cm8020947>

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

12. 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.

13. Li W., Zhao J., Xue Y., Ren X., Zhang X., Li Q. Merge multiple carbon nanotube fibers into a robust yarn. *Carbon*. 2019;145: 266–272. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.054>

14. Qiu L., Guo P., Yang X., Ouyang Y., Feng Y., Zhang X., Zhao J., Zhang X., Li Q. Electro curing of oriented bismaleimide between aligned carbon nanotubes for high mechanical and thermal performances. *Carbon*. 2019;145: 650–657. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.074>

15. Liang X., Gao Y., Duan J., Liu Z., Fang Sh., Baughman R.H., Jiang L., Cheng Q. Enhancing the strength, toughness, and electrical conductivity of twist-spun carbon nanotube yarns in π bridging. *Carbon*. 2019;150: 268–274. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.023>

16. Coleman J. N., Cadek M., Ryan K. P., Fonseca A., Nady J. B., Blau W. J., Ferreira M. S. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial regions. Experiment and modeling. *Polymer*. 2006;47(23): 8556–8561. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.014>

17. Schadler L. S., Giannaris S. C., Ajayan P. M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. *Applied Physics Letters*. 1998;73(26): 3842–3844. <https://doi.org/10.1063/1.122911>

18. Zhong-can O.-Y., Su Z.-B., Wang C.-L. Coil formation in multishell carbon nanotubes: competition between curvature elasticity and interlayer adhesion. *Physical Review Letters*. 1997;78(21): 4055–4058. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.78.4055>

19. Kozlov G. V., Dolbin I. V., Zaikov G. E. (eds.) *The fractal physical chemistry of polymer solutions and melts*. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press; 2013. 316 p. <https://doi.org/10.1201/b16305>

20. Moniruzzaman M., Winey K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*. 2006;39(16): 5194–5205. <https://doi.org/10.1021/ma060733p>

Информация об авторах

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

Магомедов Гасан Мусаевич, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики и методики преподавания, Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация; e-mail: gasan_mag@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1278-9278>.

Магомедов Гусейн Мусаевич, к. ф.-м. н., доцент, профессор кафедры профессиональной педагогики, технологии и методики обучения, Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация; e-mail: mgusein@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5525-5970>.

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

Поступила в редакцию 09.02.2021; одобрена после рецензирования 05.03.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.138

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3434>

Особенности разряда цинка в фоновом растворе сульфата натрия в условиях перемешивания

А. В. Колесников✉, Е. И. Агеенко

Челябинский государственный университет,
ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск 454001, Российская Федерация

Аннотация

В технологии гидрометаллургического производства цинка используются различные поверхностно-активные вещества (ПАВ) для сгущения пульп, стабилизации процесса электролиза, получения качественных катодных осадков. Многие исследования по изучению катодных и анодных процессов на широком диапазоне состава водных растворов с использованием различных твердых электродов проведены в отсутствие интенсивного перемешивания электролита и с высоким вкладом миграционной составляющей разряда металлов. Такой подход к исследованию влияния ПАВ часто не позволял увидеть с высокой степенью статистической надежности влияния разно заряженных ПАВ на электродные процессы, что имеет большое значение в гидрометаллургическом производстве цинка. В данной работе была поставлена задача практического исключения вклада миграционной составляющей за счет следующих факторов: проведения электролиза в фоновом растворе сульфата натрия; организации перемешивания электролита; выполнения расчетов плотностей тока в начальный момент протекания электролиза; снятия поляризационных кривых при увеличенной с 20 до 100 мВ/с скорости развертки потенциала. Такой подход позволил в большей степени статистической надежности отразить механизм влияния добавок катионных и анионных ПАВ на стадию разряда цинка на твердом электроде, что являлось целью статьи.

Электролиз проводили в области потенциалов от -1050 до -1250 мВ относительно хлорид серебряного электрода (AgCl/Ag) в присутствии фонового раствора сульфата натрия (0.5 М растворе Na_2SO_4), содержащем 0.005 , 0.0125 и 0.025 М ZnSO_4 с введением поверхностно-активных высокомолекулярных веществ: катионных и анионных коагулянтов (флокулянтов) и пенообразователей (лигносульфоната – ЛСТП).

При проведении электролиза в фоновом растворе сульфата натрия при перемешивании установлено, что процесс разряда ионов цинка на твердом электроде реализуется в смешанно-кинетическом режиме. Показано, что положительно заряженные добавки: лигносульфонат, катионный коагулянт (флокулянт) бесфлок K6645 отрицательно влияют на динамику разряда катионов цинка, а отрицательно заряженный бесфлок K4034 практически не влияет. Предложенный в работе подход позволяет оценивать влияние добавок катионных и анионных ПАВ на стадию разряда цинка на твердом электроде, что являлось практической и научной ценностью данной работы.

Ключевые слова: цинк, плотность тока, потенциал, поляризация, коагулянт, лигносульфонат, сульфат натрия, электрод

Для цитирования: Колесников А. В., Агеенко Е. И. Особенности разряда цинка в фоновом растворе сульфата натрия в условиях перемешивания. Конденсированные среды и межфазные границы. 2021;23(2): 229–235. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3434>

For citation: Kolesnikov A. V., Ageenko E. I. Features of the discharge of zinc in the background solution of sodium sulfate under stirring conditions. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 229–235. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3434>

✉ Колесников Александр Васильевич, e-mail: avkzinc@csu.ru

© Колесников А. В., Агеенко Е.И., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Как известно на процесс катодного восстановления цинка оказывают влияние различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), присутствующие в растворах гидрометаллургического производства [1–9]. К ПАВ относятся пенообразователи, используемые при электролизе цинка, коагулянты (флокулянты), которые добавляют в растворы для повышения скорости отстаивания пульпы и отделения раствора от нерастворимой массы (цинкового кека) в условиях выщелачивания продуктов обжига.

Многие исследования по изучению катодных и анодных процессов в широком диапазоне состава водных растворов с использованием различных электродов [10–17] проведены в отсутствии интенсивного перемешивания электролита и с высоким вкладом миграционной составляющей разряда металлов. Такой подход к исследованию влияния ПАВ часто не позволял увидеть с высокой степенью статистической надежности влияние разно заряженных ПАВ на электродные процессы, что имеет большое значение в гидрометаллургическом производстве цинка. Для того, чтобы исключить возможность миграционного переноса, в исследуемый раствор вводится фоновый электролит в концентрации, превышающей, по крайней мере, на два порядка концентрацию деполяризатора [18, 19, 21]. Исключение миграционного переноса из процесса электролиза позволит увеличить вклад в динамику восстановления катионов стадии переноса заряда через межфазную границу «металл – электролит».

В данной работе была поставлена задача увеличения вклада электрохимической стадии в динамику процесса разряда цинка за счет следующих факторов:

- проведение электролиза в фоновом растворе сульфата натрия;
- организации перемешивания электролита (центробежный критерий Рейнольдса R_c составлял 1500);
- проведение расчетов плотностей тока в начальный момент протекания электролиза;
- снятие поляризационных кривых при разной скорости развертки потенциала.

Данный подход в работе позволил с высокой степенью статистической надежности оценить влияние добавок катионных и анионных ПАВ на стадию разряда цинка на твердом электроде, что являлось целью и новизной настоящего исследования.

2. Экспериментальная часть

Электрохимические исследования проводили в сульфатном электролите, содержащем 0.005, 0.0125 и 0.025 M $ZnSO_4$ в фоновом 0.5 M растворе Na_2SO_4 , с введением поверхностно-активных высокомолекулярных веществ: 50 мг/л катионного и анионного коагулянтов (флокулянтов), имеющих товарное название бесфлок K6645 и бесфлок K4034, а также 80 мг/л пенообразователя (лигносульфоната – ЛСТП). Потенциостатические, гальваностатические измерения и снятие поляризационных кривых в динамическом режиме проводили на потенциостате «PotentiostatP-30Jcom» фирмы «Elins» с использованием трехэлектродной ячейки [1]. Рабочий электрод (катод) выполнен из меди площадью 0.1 см², вспомогательный (анод) – из платиновой пластинки площадью 0.2 см², электрод сравнения – хлорид серебряный (AgCl/Ag). Рабочий медный электрод шлифовали, обезжиривали этиловым спиртом, промывали водой. Вспомогательный электрод протравливали в растворе азотной кислоты (1 : 2 = кислота : вода) в течение 5 секунд и промывали дистиллированной водой. Измерения проводили при комнатной температуре при перемешивании и без перемешивания. Вначале перед снятием экспериментальных кривых осуществляли наращивание цинка на медном катоде при постоянном потенциале –1200 мВ (AgCl/Ag) в течение 5 мин, используя электролит состава 0.25 M $ZnSO_4$. Результаты потенциостатических измерений представлены средними данными, полученными за начальный период 1 с протекания электролиза, а результаты гальваностатических измерений – средними данными за начальный период протекания электролиза 5 с. Поляризационные кривые получали потенциодинамическим методом с линейной разверткой потенциала в области потенциалов –1050 ÷ –1250. При этом максимальную плотность тока фиксировали на поляризационных кривых в интервале потенциалов от –1200 до –1250 мВ.

Для расположенных на рисунках экспериментальных данных рассчитаны доверительные интервалы, которые при уровнях значимости $p = 0.05$ изменялись в пределах от 0.015 до 1.14 мА/см² (для плотностей тока), от 6.82 до 8.77 мВ (для поляризации) и составили 0.11lg I , μA при построении логарифмической зависимости величины тока от концентрации цинка в электролите.

3. Результаты и обсуждение

В работе в условиях перемешивания и без перемешивания в фоновом растворе сульфата натрия проведены следующие исследования: при потенциостатических измерениях получены зависимости плотности тока от времени при различных катодных потенциалах: -1100 , -1150 , -1200 , -1250 мВ (AgCl/Ag) (рис. 1а,б) и добавках пенообразователя ЛСТП (рис. 2 а,б). В потенциодинамическом режиме получены зависимости плотности тока от концентрации цинка в

электролите при линейной развертке потенциала 20 и 100 мВ/с (рис. 3) а также от корня квадратного линейной скорости развертки потенциала (рис. 4).

Во время проведения электролиза в присутствии фонового раствора сульфата натрия осажденный на электроде цинк темнеет при катодных потенциалах выше -1150 мВ по абсолютной величине. Связано это с окислением восстановленного цинка и с возможным протеканием побочной реакции восстановления сульфат-ионов

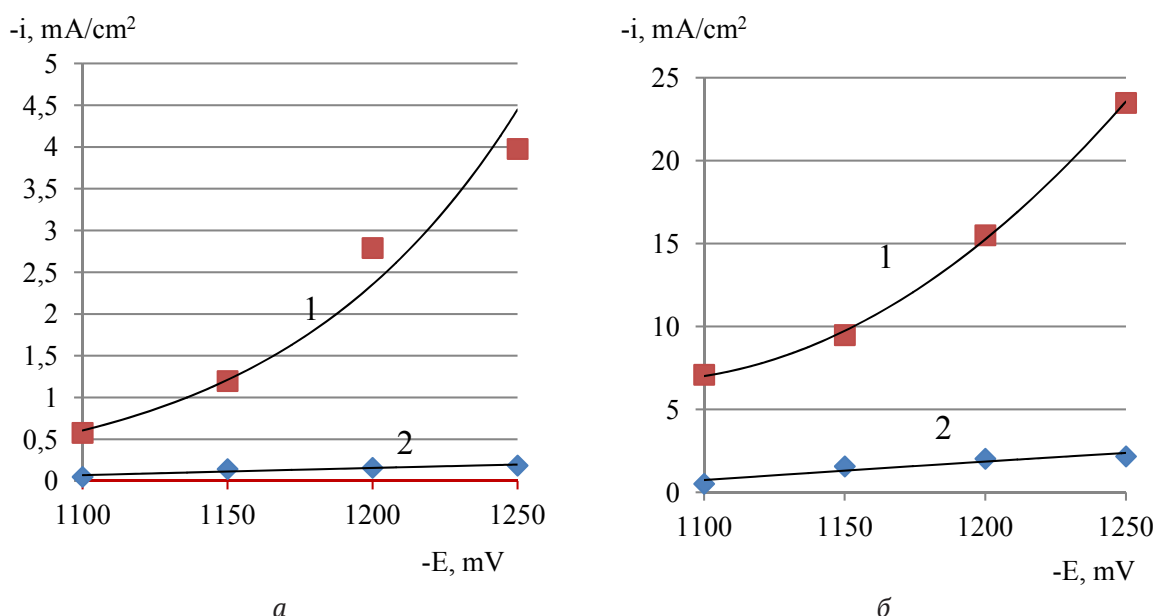


Рис. 1. Зависимость плотности тока (i) от катодного потенциала (E): 1 – при перемешивании; 2 – без перемешивания. Содержание в электролите сульфата натрия 0.5 М и сульфата цинка: а – 0.005 М; б – 0.025 М. Доверительный интервал при уровнях значимости ($p = 0.05$) составил 0.30 мА/см² (а) и 1.14 мА/см² (б)

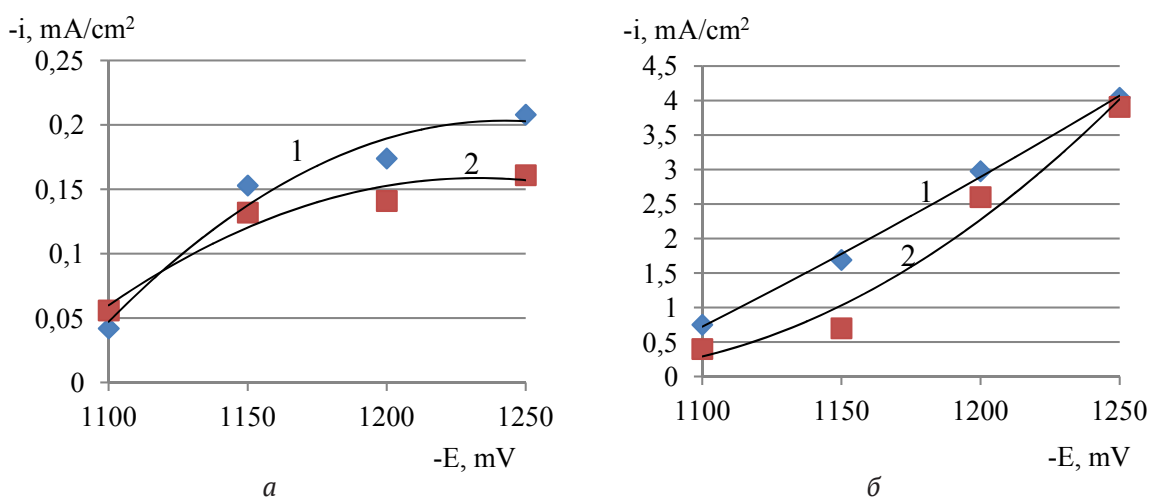


Рис. 2. Зависимость плотности тока (i) от катодного потенциала (E) в условиях без перемешивания (а) и при перемешивании (б). Содержание в электролите сульфата натрия 0.5 М, а сульфата цинка 0.005 М: 1 – без добавки; 2 – с добавкой 50 мг/л ЛСТП. Доверительный интервал ($p = 0.05$) составил 0.015 мА/см² (а) и 0.125 мА/см² (б)

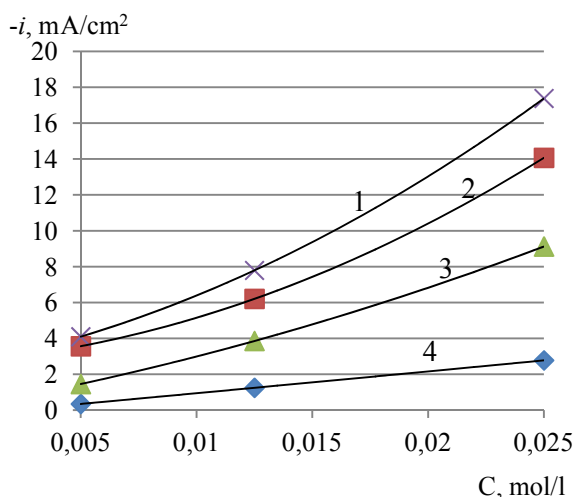


Рис. 3. Зависимость максимальной плотности тока (*i*) от концентрации сульфата цинка (*C*) в фоновом растворе 0.5 М сульфата натрия в условиях линейной развертки потенциала в области потенциалов от –1050 до –1250 мВ со скоростью 100 мВ/с (1 – при перемешивании; 3 – без перемешивания) и со скоростью развертки 20 мВ/с (2 – при перемешивании; 4 – без перемешивания). Доверительный интервал ($p = 0.05$) – 0.85 мА/см²

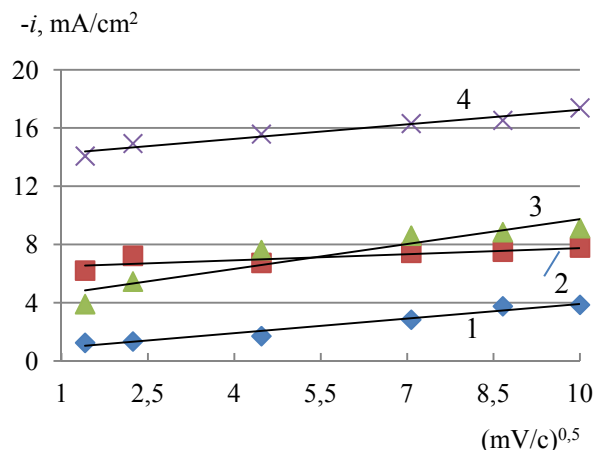


Рис. 4. Зависимость максимальной величины плотности тока (*i*) в фоновом растворе 0.5 М сульфата натрия от корня квадратного линейной скорости развертки потенциала в области потенциалов от –1050 до –1250 мВ. 1 – концентрация цинка (*C*) = 0.0125 М в отсутствии перемешивания, 2 – *C* = 0.0125 М с перемешиванием; 3 – *C* = 0.025 М без перемешивания, 4 – *C* = 0.025 М с перемешиванием. Доверительный интервал ($p = 0.05$) – 0.85 мА/см²

на катоде, как отмечено в работах [20, 22], и обосновано там проведенными термодинамическими расчетами и полученными экспериментальными данными.

Сравнивая поляризационные кривые (рис. 1а,б), видно существенное возрастание плотностей тока (на порядок и более) в условиях перемешивания при всех потенциалах. Без перемешивания поляризационные кривые имеют линейную зависимость, а с перемешиванием зависимость изменения плотности тока от потенциала можно отнести к квадратичной зависимости. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать предположение об увеличении вклада электрохимической стадии в общую скорость процесса разряда цинка в условиях перемешивания. Аналогичные данные получены при снятии поляризационных кривых потенциодинамическим методом с линейной разверткой потенциала в области потенциалов –1050 ÷ –1250 мВ (рис. 4). При построении зависимостей величин тока от корня квадратного линейной развертки потенциала можно отметить, что прямые не проходят через начала координат. В работе [23] в этом случае делается заключение о протекании процесса в смешанном режиме.

В условиях без перемешивания при низких катодных потенциалах (–1100, –1150 мВ)

и содержании цинка в растворе 0.005 М влияние добавки ЛСТП практически не проявляется (рис. 2а). В то же время, в условиях интенсивного перемешивания наблюдаем в указанной выше области потенциалов снижение плотности тока при добавке 50 мг/л ЛСТП (рис. 2б). Исходя из полученных данных, следует вывод, что пенообразователь ЛСТП в условиях перемешивания в большей степени влияет непосредственно на стадию переноса заряда через межфазную границу «металлический электрод – электролит». При этом принимаем, что добавка 50 мг/л ЛСТП не должна заметно влиять на транспортную стадию процесса разряда цинка.

Для изучения механизма процесса электролиза цинка в фоновом растворе сульфата натрия в условиях интенсивного перемешивания был рассчитан порядок реакции по иону цинка при четырех потенциалах. В расчетах использовали данные величин тока разряда, определенные потенциостатическим методом [24] за первую секунду начала процесса. Расчеты проведены по ниже приведенному уравнению логарифмической зависимости величин тока разряда от концентрации цинка в растворе:

$$I = K \cdot (C_{Zn^{2+}})^z,$$

$$\lg I = \lg K + z \lg C_{Zn^{2+}},$$

где I – ток разряда, мкА, z – порядок реакции по иону цинка, K – константа. Результаты приведены на рис. 5 и 6.

По данным рис. 5 и 6 видно, что все зависимости с высокими коэффициентами корреляции ($R^2 = 0.98–0.99$ и выше) описываются прямыми линиями. С добавкой пенообразователя порядок реакции по цинку для исследуемой системы в среднем возрастает при 4-х потенциалах с 1.224 ± 0.059 (без добавки) до 1.475 ± 0.126 . Считаем, что увеличение порядка реакции выше единицы по кон-

центрации цинка в электролите в системе с перемешиванием связано с переходом процесса из диффузионного в смешанный режим.

Как показали данные, снятые в гальваностатическом режиме, в условиях интенсивного перемешивания поляризация электрода в присутствии и в отсутствии добавок снижается. Так, при добавке катионного коагулянта поляризация при плотности тока 1.7 мА/см^2 (рис. 7 а,б) уменьшается в 1.6 раза, а в присутствии анионного и без добавки коагулянта – почти в 3 раза.

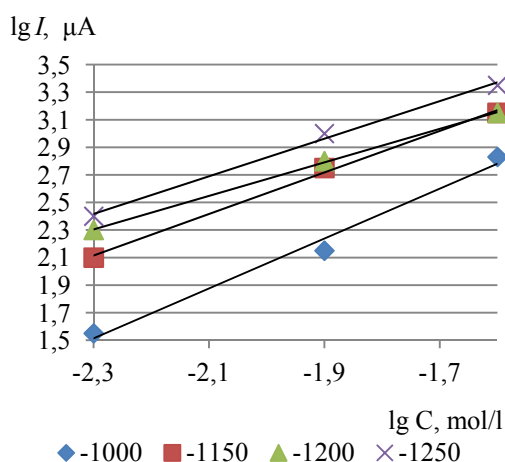
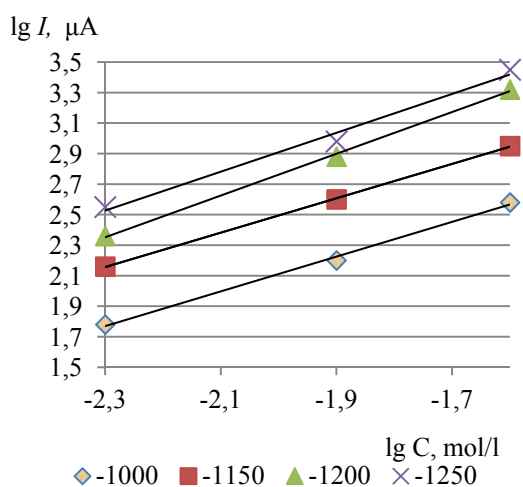


Рис. 5. Логарифмическая зависимость начальной величины тока ($\lg I$) (за 1 с) от концентрации цинка ($\lg C$) в электролите с фоном Na_2SO_4 (0.5 моль/л) при разных потенциалах (-1100; -1150; -1200; -1250) мВ по Ag/AgCl). Раствор без пенообразователя. В условиях перемешивания. Доверительный интервал ($p = 0.05$) – 0.11 ($\lg I, \mu\text{A}$)

Рис. 6. Логарифмическая зависимость начальной величины тока ($\lg I$) (за 1 с) от концентрации цинка ($\lg C$) в электролите с фоном Na_2SO_4 (0.5 моль/л) при разных потенциалах (-1100; -1150; -1200; -1250) мВ по Ag/AgCl). Раствор с добавкой 80 мг/л пенообразователя. В условиях перемешивания. Доверительный интервал ($p = 0.05$) – 0.11 ($\lg I, \mu\text{A}$)

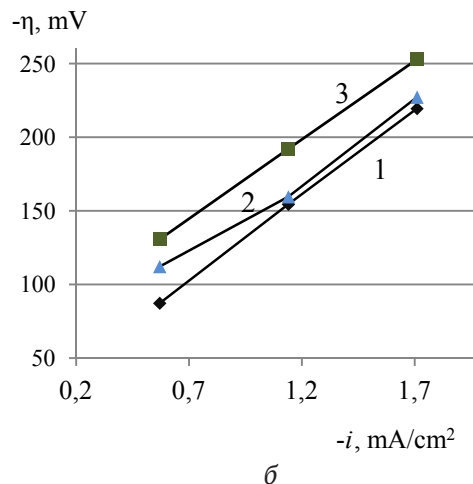
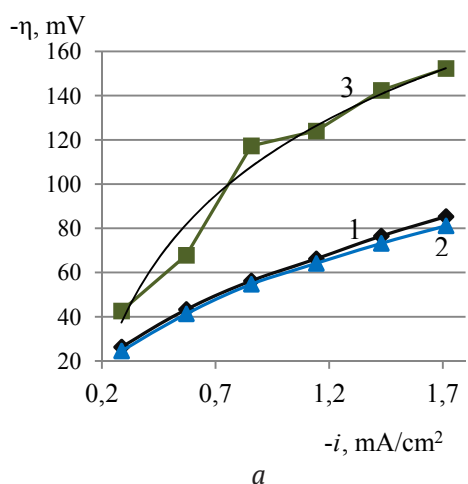


Рис. 7. Зависимость поляризации ($-\eta$) от плотности тока ($-i$) при проведении электролиза раствора $0.025 \text{ M ZnSO}_4 + 0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. 1 – без коагулянта; 2 – анионный; 3 – катионный. С перемешиванием, доверительный интервал ($p = 0.05$) – 8.77 mV (а). Без перемешивания, доверительный интервал ($p = 0.05$) – 6.82 mV (б)

Полученные данные свидетельствовали об изменении механизма протекания электролиза цинка в условиях перемешивания, когда значительно ускоряется процесс массопереноса и начинает возрастать вклад в динамику процесса стадии переноса заряда через межфазную границу «электрод – электролит», так называемой электрохимической стадии. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные влияния анионных и катионных ПАВ на процесс разряда цинка. Если бы процесс разряда цинка лимитировала бы только транспортная стадия (концентрационная поляризация), то неодинаковое влияние разно заряженных коагулянтов на катодный процесс, по-нашему мнению, маловероятно.

Таким образом, полученные экспериментальные данные в условиях интенсивного перемешивания в присутствии фоновых растворов сульфата натрия, пенообразователя, анионных и катионных коагулянтов (флокулянтов) согласуются с теоретическими представлениями электрохимических процессов [25–26].

4. Выводы

Полученные в работе данные, в частности: квадратичная зависимость плотности тока разряда цинка от величины катодного потенциала; отсутствие прохождения через начала координат прямых зависимости плотности тока разряда цинка от величины корня квадратного скорости развертки потенциала; изменение в присутствии ПАВ порядка реакции электролиза цинка; повышение интервала влияния разно заряженных ПАВ на электродные процессы позволяют установить, что процесс разряда ионов цинка в фоновом растворе на твердом электроде реализуется в смешанно-кинетическом режиме, где выделить преимущественный вклад в динамику процесса стадии массопереноса ионов или стадии перехода заряда через межфазную границу «электрод – электролит» затруднительно.

Таким образом, предложенный в работе подход позволил с высокой степенью статистической надежности оценивать влияние добавок катионных и анионных ПАВ на стадию разряда цинка, что имеет большое значение в гидрометаллургической технологии и определяет основные направления для исследования в данной области.

Заявленный вклад авторов

Колесников А. В. – научное руководство, постановка задачи, концепция исследования, методология, итоговые выводы. Агеенко Е. И. –

проведение экспериментальной работы, участие в анализе полученных данных, редактирование текста.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Колесников А. В., Козлов П. А. Влияние пиридина на показатели электролиза цинка при различных плотностях тока. *Цветные металлы*. 2018;(8): 45–49. <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.08.05>
2. Ivanov I., Stefanov Y. Electroextraction of zinc from sulphate electrolytes containing antimony ions and hydroxyethylated-butylene-2-diol-1,4: Part 3. The influence of manganese ions and a divided cell. *Hydrometallurgy*. 2002;64(3): 181–186. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00039-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00039-7)
3. Stefanov Y., Ivanov I. The influence of nickel ions and triethylbenzylammonium chloride on the electrowinning of zinc from sulphate electrolytes containing manganese ions. *Hydrometallurgy*. 2002;64(3): 193–203. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00037-3](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00037-3)
4. Колесников А. В. Исследования влияния ди-2-этил-гексил фосфорной кислоты на параметры электролиза цинка из кислых растворов. *Бутлеровские сообщения*. 2018;55(8): 127–133. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35659982>
5. Колесников А. В., Козлов П. А., Фоминых И. М. Исследования влияния добавки уайт-спирита на параметры электролиза цинка из кислых растворов. *Бутлеровские сообщения*. 2018;55(8): 120–126. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35659981>
6. Karavasteva M. The effect of some surfactants on the dissolution of zinc in sulfuric acid solutions containing ions of metallic impurities. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2004;43(4): 461–468. <https://doi.org/10.1179/cmq.2004.43.4.461>
7. Колесников А. В. Электровосстановление цинка из фонового раствора сульфата натрия в присутствии катионных и анионных флокулянтов. *Бутлеровские сообщения*. 2017;49(2): 130–136. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29197189>
8. Ivanov I. Increasing the current efficiency during zinc electroextraction in the presence of metal impurities by adding organic inhibitors. *Hydrometallurgy*. 2004;72(1-2): 73–78. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00129-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00129-4)

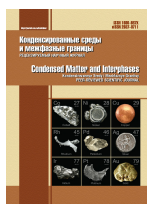
9. Tripathy B. C., Das S. C., Misra V. N. Effect of antimony(III) on the electrocrystallisation of zinc from sulphate solutions containing SLS. *Hydrometallurgy*. 2003;69(1-3): 81–88. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00204-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00204-9)
10. Колесников А. В. Восстановление меди металлическим цинком в водных растворах в присутствии высокомолекулярных ПАВ. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(1): 46–55. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/107/128>
11. Krstajic N. V., Grgur B. N., Mladenovic N. S., Vojnovic M. V., Jaksic M. M. Determination of the kinetic parameters of hydrogen evolution. *Electrochimica Acta*. 1997;42(2): 323–330. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(96\)00188-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(96)00188-0)
12. Целуйкин В. Н., Корешкова А. А., Неверная О. Г., Целуйкина Г. В., Соловьева Н. Д. Электроосаждение и свойства цинковых композиционных покрытий, модифицированные углеродными нанотрубками. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013;15(4): 466–469. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/936/1018>
13. Сапронова Л. В., Соцкая Н. В., Долгих О. В. Кинетика электроосаждения никеля из комплексных электролитов, содержащих аминокислоты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013;15(4): 446–452. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/933/1015>
14. Колесников А. В., Казанбаев Л. А., Козлов П. А. Влияние органических веществ на процессы цементации и электролиза цинка. *Цветные металлы*. 2006(8): 24–28. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9245180>
15. Кичигин В. И., Шейн А. Б. Влияние анодирования на кинетику выделения водорода на силицидах кобальта в растворе серной кислоты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(3): 359–367. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/212>
16. Скибина Л. М., Дуран Дельгадо О. А., Соколенко А. И. Кинетика электроосаждения и морфология поверхности кадмиевых и кадмийорганических покрытий, содержащих е-капролактан. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(3): 430–440. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/220>
17. Кондрашин В. Ю., Шафрова М. Ф. Растворение меди в персульфатных средах при катодных потенциалах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(4): 517–22. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/230>
18. Галюс З. *Теоретические основы электрохимического анализа*. М.: Мир; 1974. 552 с.
19. Alfantazi A. M. An investigation on the effects of orthophenylene diamine and sodium lignin sulfonate on zinc electrowinning from industrial electrolyte. *Hydrometallurgy*. 2003;69(1-3): 99–107. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00030-6](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00030-6)
20. Колесников А. В., Фоминых И. М. Параметры электролиза сульфатных растворов цинка. *Бутлеровские сообщения*. 2017;51(8): 89–97. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30506038>
21. Solmaz R., Kardas G., Yazici B., Erbil M. Adsorption and anticorrosive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008;(312): 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.06.035>
22. Колесников А. В. Катодные и анодные процессы в растворах сульфата цинка в присутствии поверхностно-активных веществ. *Известия ВУЗов «Химия и химическая технология»*. 2016;59(1): 53–57. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25501669>
23. Минин И. В., Соловьева Н. Д. Кинетика электровосстановления цинка из сульфатного электролита в присутствии добавок ПАВ. *Вестник СГТУ. Химия и Химические технологии*. 2013;69(1): 57–62. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=19415711>
24. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. *Теоретическая электрохимия*. Л.: Химия; 1981. 422 с.
25. Эткинс П. *Физическая химия*: Т.2. М.: Мир; 1980. 584 с.
26. Скорчеллетти В. В. *Теоретическая электрохимия*. Изд. 4-е, испр. и доп. Л.: Химия; 1974. 567 с.

Информация об авторах

Колесников Александр Васильевич, д. т. н., с. н. с., заведующий кафедрой аналитической и физической химии химического факультета, Челябинский государственный университет, Челябинск, Российская Федерация; e-mail: avkzinc@csu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9747-1241>.

Агеенко Егор Игоревич, ассистент, кафедра аналитической и физической химии химического факультета, Челябинский государственный университет, Челябинск, Российская Федерация; e-mail: ag-40@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2701-9831>.

Поступила в редакцию 28.01.2021; одобрена после рецензирования 17.03.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.56.86.22.15

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3435>

Фазовые равновесия в четверной системе Cu–Sb–S–I в области составов CuI–SbSI–SbI₃

П. Р. Мамедли^{1,2✉}, В. А. Гасымов², Г. Дашдиева³, Д. Бабанлы^{1,2}

¹Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Французско-Азербайджанский университет,
ул. Низами, 183, Баку, AZ-1010, Азербайджан

²Институт катализа и неорганической химии Национальной академии наук Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

³Бакинский инженерный университет,
ул. Гасана Алиева, 120, Баку AZ-0102, Азербайджан

Аннотация

Фазовые равновесия в четверной системе Cu–Sb–S–I исследованы в области составов CuI–SbSI–SbI₃ методами дифференциального термического анализа и рентгенофазового анализа. Построены граничный квазибинарный разрез CuI–SbSI, два внутренних политермических разреза фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса. Определены области первичной кристаллизации фаз, типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. В системе выявлены ограниченные твердые растворы на основе SbSI (β-фаза) и высокотемпературных модификаций CuI (α₁- и α₂-фазы). Образование α₁ и α₂ фаз сопровождается понижением температур полиморфных переходов CuI и установлением метатектических (375 °С) и эвтектоидных (280 °С) реакций. Также было показано, что система характеризуется наличием широкой области несмешиваемости, которая покрывает значительную часть поверхности ликвидуса фаз CuI и SbSI.

Ключевые слова: иодид меди (I), иодид сурьмы, сульфид сурьмы, система Cu–Sb–S–I, фазовая диаграмма, твердые растворы

Благодарности: работа частично поддержана Фондом развития науки при Президенте Азербайджанской Республики, грант № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

Для цитирования: Маммадли П. Р., Гасымов В. А., Дашдиева Д. Б., Бабанлы Д. М. Фазовые равновесия в области составов CuI–SbSI–SbI₃ системы Cu–Sb–S–I. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 236–244. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3435>

For citation: Mammadli P. R., Gasymov V. A., Dashdiyeva G. B., Babanly D. M. Phase relations in the CuI–SbSI–SbI₃ composition range of the Cu–Sb–S–I quaternary system. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 236–244. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3435>

✉ Parvin Rovshan Mammadli, e-mail: parvin.mammadli@ufaz.az

© Маммадли П. Р., Гасымов В. А., Дашдиева Д. Б., Бабанлы Д. М., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Халькогениды меди-сурьмы и фазы на их основе являются потенциальными кандидатами для получения экологически чистых, недорогих функциональных материалов [1–3]. Большинство тройных сульфидов меди-сурьмы представляют собой природные минералы, которые широко исследовались как ценные электронные материалы, демонстрирующие высокие фотоэлектрические, фотовольтаические, детекторные, термоэлектрические и другие свойства. Недавние работы по исследованию этих материалов [4–7] подчеркивают широкую и распространенность этих веществ на Земле и экологическую совместимость.

Как известно, одним из способов повышения эффективности термоэлектрических материалов является усложнение их состава и кристаллической структуры [8]. В связи с этим халькогалогениды Cu–Sb можно рассматривать как перспективные объекты исследования с точки зрения поиска и создания новых экологически чистых функциональных материалов. Однако нам не удалось найти литературных сведений о фазовых равновесиях четверной системы Cu–Sb–S–I. Имеются литературные сведения об характере образования, кристаллической структуре и проводимости соединения $\text{Cu}_5\text{SbS}_3\text{I}_2$ [9]. $\text{Cu}_5\text{SbS}_3\text{I}_2$ кристаллизуется в орторомбической системе (пр. гр. $Pn\bar{m}$) со следующими параметрами решетки: $a = 10.488$ (2), $b = 12.619$ (2), $c = 7.316$ (1) Å и $Z = 4$ [9]. В [10] были исследованы электропроводность и диэлектрические параметры стекол Cu–Sb–S–I для оценки их практического применения в переключателях памяти, электрических порогах, оптических переключающих устройствах и т. д.

Поиск и создание новых сложных функциональных материалов требует исследования соответствующих фазовых диаграмм. Информация по фазовым диаграммам соответствующих систем всегда полезна в материаловедении для разработки перспективных материалов [11–13].

Учитывая вышеизложенное, с точки зрения поиска новых многокомпонентных фаз большой интерес представляет концентрационная плоскость $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuI}-\text{SbI}_3-\text{Sb}_2\text{S}_3$ четверной системы Cu–Sb–S–I. Настоящая работа посвящена изучению физико-химического взаимодействия в концентрационной области CuI–SbSI–SbI₃ (A) указанной выше концентрационной плоскости.

Детально изучены первичные соединения системы (A), обладающие интересными функ-

циональными свойствами. Иодид меди (I) CuI – неядовитый широкозонный полупроводник, обладающий стабильной электропроводностью p -типа при комнатной температуре, проводимостью быстрых ионов при высоких температурах, необычайно большой температурной зависимостью, отрицательным спин-орбитальным расщеплением и т. д. [14–16]. Это соединение широко применяется в светодиодах, твердотельных солнечных элементах, высокоэффективных термоэлектрических элементах и т. д. [17, 18]. Триидид сурьмы SbI_3 интенсивно изучался как легирующая добавка в термоэлектрических материалах, потенциальный материал для детекторов излучения, катод в твердотельных батареях, при микрозаписи изображений с высоким разрешением, хранилищах информации и т. д. [19–21]. SbSI демонстрирует сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические свойства, а также фотопроводимость, диэлектрическую поляризацию и широко используется при изготовлении наногенераторов и наносенсоров [22–25].

CuI плавится при 606 °C без разложения и имеет 3 модификации [26, 27]. Низкотемпературная γ -модификация переходит в β -фазу при 369 °C. Фаза β -CuI существует в небольшом диапазоне температур (~ 10 K) и переходит в α -фазу при 407 °C. SbI_3 плавится при 172 °C [28] и кристаллизуется в ромбоэдрической решетке [29]. SbSI плавится конгруэнтно при 300 °C [22, 30]. В литературе сообщалось о трех фазах SbSI: сегнетоэлектрической ($T < 20$ °C), антисегнетоэлектрической (20 °C $< T < 140$ °C) и параэлектрической ($T < 140$ °C) [31]. Параэлектрическая и сегнетоэлектрическая фазы SbSI кристаллизуются в орторомбической структуре [32, 33].

Кристаллографические параметры соединений, входящих в систему A представлены в табл. 1.

Граничные квазибинарные сечения CuI–SbI₃ и SbSI–SbI₃ квазитройной системы CuI–SbSI–SbI₃ исследованы в [35–37]. Система CuI–SbI₃ образует фазовую диаграмму монотектического типа. При температуре монотектического равновесия (~ 220 °C) область несмешиваемости находится в интервале концентраций ~15–93 мол. % SbI₃ [35]. Квазибинарный разрез SbSI–SbI₃ характеризуется эвтектическим равновесием при 160 °C [12,30].

2. Экспериментальная часть

Для экспериментальных исследований были использованы бинарное соединение CuI, а так-

Таблица 1. Типы и параметры кристаллической решетки соединений CuI, SbI₃ и SbSI

Соединение, модификация	Тип и параметр кристаллической решетки, Å
LT–CuI	Кубическая решетка; SpGr. F; $a = 6.05844(3)$ [27]
HT1–CuI	Тригональная: Пр.гр. P3; $a = 4.279 \pm 0.002$; $c = 7.168 \pm 0.007$ (673 K) [34] Тригональная: Пр.гр. R-3; $a = 4.29863(11)$; $c = 21.4712(6)$ (603 K) [26] Тригональная: Пр.гр. R-3 $a = 4.30571(12)$; $c = 21.4465(7)$ (608 K) [26]
HT2–CuI	Кубическая: Пр.гр. F $a = 6.16866(6)$ [27]
SbI ₃	Ромбоэдрическая: Пр.гр. ; $a = 7.48$; $c = 20,90$; $Z = 6$ [29]
SbSI	Орторомбическая: Пр.гр. Pnam; $a = 8.556(3)$; $b = 10.186(4)$; $c = 4.111(2)$; $z = 4$ [32] Орторомбическая: Пр.гр. Pna2 ₁ ; $a = 8.53$; $b = 10.14$; $c = 4.10$ [33]

Обозначения HT2, HT1 и LT соответствуют высокотемпературной, среднетемпературной и низкотемпературной модификациям CuI соответственно.

же элементарные сурьма и йод немецкой фирмы Alfa Aesar (чистота 99.999 %).

Соединения SbI₃ и SbSI были синтезированы из элементарных компонентов в вакуумированных (~ 10⁻² Па) кварцевых ампулах по специально разработанному методу, учитывающему высокую летучесть йода и серы. Синтез проводился в наклонной двухзонной печи, при этом температура горячей зоны поддерживалась на 20–30 °C выше, чем соответствующая температура плавления синтезированного соединения, тогда как температура холодной зоны была на уровне около 130 °C. После того как основная часть йода и серы прореагировала, ампулы были перемещены таким образом, чтобы продукты могли быть расплавлены при 230 °C (SbI₃) и 450 °C (SbSI). После перемешивания однородной жидкости при этой температуре печь постепенно охлаждалась. Чистота и индивидуальность полученных соединений контролировались методами ДТА и РФА.

Совместным сплавлением различных соотношений предварительно синтезированных соединений и CuI фирмы Alfa Aesar были приготовлены две серии сплавов (по 0.5 г каждый). После сплавления большинство сплавов отжигали при температуре, примерно, на 20–30 °C ниже температуры солидуса в течение, примерно, 1000 часов для достижения полной гомогенизации.

ДТА и РФА были использованы для контроля чистоты и индивидуальности синтезированных соединений, а также для проведения экспериментальных исследований. ДТА образцов проводили в вакуумированных кварцевых ампулах на дифференциальном сканирующем калориметре 404 F1 Pegasus System (NETZSCH). Результаты измерений обрабатывались с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus. Точность измерения температуры не превышала ±2 °C. Рентгеноструктурный анализ отожженных спла-

вов проводился при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D2 PHASER с излучением CuKα₁. Индексирование диффрактограмм проводили с помощью программы Topas 4.2 (Bruker).

3. Результаты и обсуждение

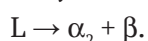
Совместный анализ экспериментальных результатов и литературных данных по граничным бинарным системам позволил получить полную картину фазовых равновесий в концентрационном треугольнике CuI–SbSI–SbI₃.

3.1. Граничная квазибинарная система CuI–SbSI

Порошковые дифрактограммы отожженных сплавов CuI–SbSI представлены на рис. 1. Как видно, дифрактограммы образцов во всем диапазоне составов состоят из суммы дифракционных пиков SbSI и низкотемпературной модификации CuI.

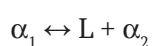
T-x фазовая диаграмма системы (рис. 2) была построена с использованием результатов ДТА (табл. 2). Отметим, что α₁ и α₂ - твердые растворы на основе HT1 – CuI и HT2 – CuI соответственно, а β-твердые растворы на основе SbSI.

Система является квазибинарной и образует фазовую диаграмму эвтектического типа. Эвтектика имеет состав ~ 45 мол. % SbSI и кристаллизуется при 327 °C по реакции:



Образование твердых растворов α₁ и α₂ на основе высокотемпературных модификаций CuI сопровождается понижением их температур фазовых превращений, которые протекают по метатектическим и эвтектоидным реакциям.

Изотермы, соответствующие температурам 375 и 280 °C на фазовой диаграмме, отражают метатектическое



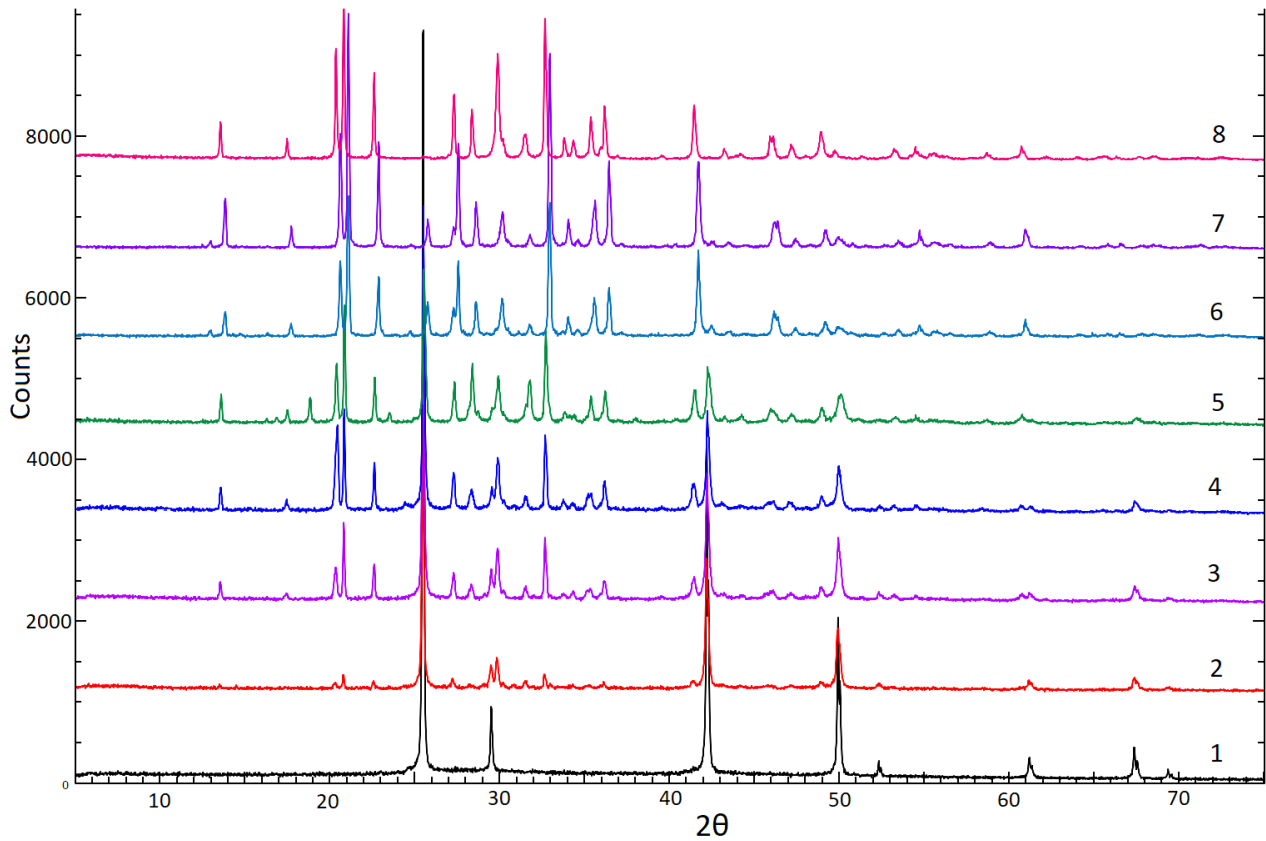


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы различных сплавов системы CuI - SbSI: 1 – CuI; 2 – 10 мол. % CuI; 3 – 20 мол. % CuI; 4 – 40 мол. % CuI; 5 – 60 мол. % CuI; 6 – 80 мол. % CuI; 7 – 90 мол. % CuI; 8 – SbSI

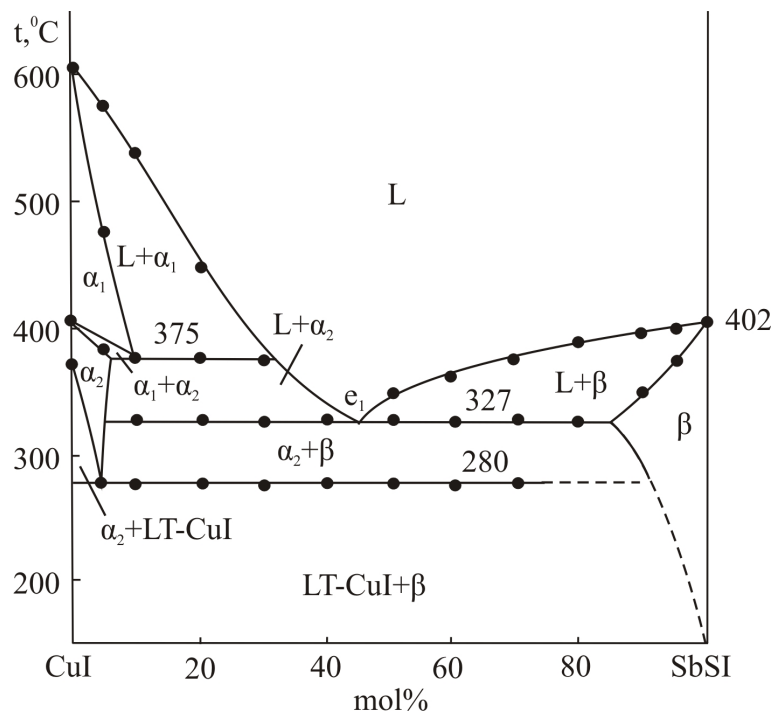


Рис. 2. T-x фазовая диаграмма системы CuI-SbSI

Таблица 2. Результаты ДТА системы CuI–SbSI.

Состав, мол. % SbSI	Термический эффект, °С	
	Изотермический	Политермический
0 (чистый CuI)	369; 407; 606	–
5	280; 385	470–573
10	280; 325; 375	375–534
20	282; 327; 373	373–455
30	280; 328; 376	–
40	278; 327	–
50	280; 327	327–343
60	280; 328	328–360
70	279; 327	327–375
80	327	327–382
90	–	352–394
95	–	380–398
100 (чистый SbI ₃)	402	–

и эвтектоидное $\alpha_2 \leftrightarrow \text{LT-CuI} + \beta$ равновесия.

Область гомогенности β -фазы на основе SbSI максимальна (~ 15 мол. %) при температуре эвтектики (рис. 2). Более того, углы отражения фаз LT–CuI и SbSI на порошковых дифрактограммах полностью совместимы с соответствующими чистыми соединениями. Это показывает, что взаимная растворимость этих соединений пренебрежимо мала при комнатной температуре. Поэтому на рис. 2 кривая разложения β -фазы экстраполирована на соединение SbSI.

3.2. Проекция поверхности ликвидуса (рис. 3)

На рис. 3 представлена проекция T - x - y диаграммы системы CuI–SbSI–SbI₃, на которой изотермы ликвидуса выделены синим цветом. Поверхность ликвидуса состоит из трех полей, соответствующих первичной кристаллизации α_1 (α_2), β -фаз и SbI₃. Поле первичной кристаллизации SbI₃ занимает небольшую область около соответствующего угла концентрационного треугольника.

Области первичной кристаллизации фаз ограничены рядом моновариантных кривых и инвариантных точек (табл. 3).

Область несмешиваемости $L_1 + L_2$ в граничной системе CuI–SbI₃ резко входит в концентрационный треугольник и перекрывает часть области первичной кристаллизации β -фазы, пересекая эвтектическую кривую исходящую из точки e_1 . Соответственно, моновариантное эв-

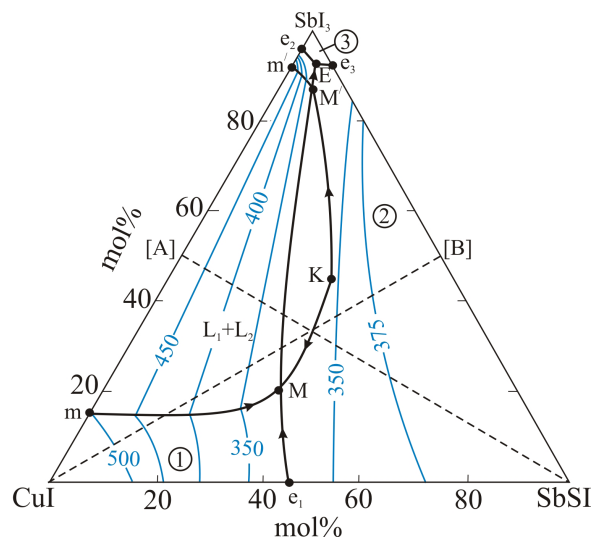


Рис. 3. Проекция поверхности ликвидуса системы CuI–SbSI–SbI₃. Области первичной кристаллизации: 1 – α_1 (α_2); 2 – β фаза; 3 – SbI₃. Пунктирные линии - изученные политермические разрезы

тектическое равновесие $L \leftrightarrow \alpha_2 + \beta$ смещается к инвариантному монотектическому равновесию $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha_2 + \beta$ (рис. 3, табл. 1 – сопряженная пара ММ). К является критической точкой расщепления и имеет температуру ~ 350 °С.

Кристаллизация всей системы заканчивается инвариантной эвтектической реакцией (E) при 165 °С.

3.3. Политермические сечения

Политермические разрезы CuI–[B] (рис. 4) и [A]–SbSI (рис. 5) фазовой диаграммы тройной системы CuI–SbSI–SbI₃ приведены ниже и проанализированы в контексте с проекцией поверхности ликвидуса системы. Здесь [A] и [B] представляют собой смесь компонентов, составляющих бинарных систем CuI–SbI₃ и SbSI–SbI₃ соответственно, в соотношении 1: 1.

Система CuI–[B] (рис. 4). Этот разрез проходит через области первичной кристаллизации α_1 (α_2) и β -фаз и область расщепления в области концентраций ~30–70 мол. % CuI. Кристаллизация составов, богатых CuI, первоначально протекает по моновариантной монотектической реакции $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha_1$ и приводит к образованию трехфазной области $L_1 + L_2 + \alpha_1$. При 377 °С это фазовая область заменяется трехфазной областью $L_1 + L_2 + \alpha_2$ в результате фазового перехода $\alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$. Кристаллизация в интервале составов 20–40 мол. % CuI продолжается по монотектической схеме $L_1 \leftrightarrow L_2 + \beta$, в результате чего образуется фазовая область $L_1 + L_2 + \beta$. Горизонтальная

Таблица 3. Нон- и моновариантные равновесия системы CuI–SbSI–SbI₃

Точка на рис. 3	Равновесие	Состав, мол. %		Температура, °C
		SbSI	SbI ₃	
e ₁	L ↔ α ₂ + β	45	–	327
e ₂	L ↔ LT-CuI + SbI ₃	–	97	168
e ₃	L ↔ SbSI + SbI ₃	7	93	167
m (m')	L ₁ ↔ L ₂ + α ₁	–	15 (93)	493
M (M')	L ₁ ↔ L ₂ + α ₂ + β	34 (6)	20 (87)	318
E	L ↔ LT-CuI + β + SbI ₃	–	–	165

Кривая на рис. 3	Равновесие	Температурный интервал, °C
mM (m'M')	L ₁ ↔ L ₂ + α ₁	493–318
KM (KM')	L ₁ ↔ L ₂ + β	340–318
e ₁ M	L ↔ α ₂ + β	327–318
M'E	L ↔ α ₂ (LT-CuI) + β	318–165
e ₂ E	L ↔ LT-CuI + SbI ₃	168–165
e ₃ E	L ↔ β + SbI ₃	167–165

линия при 318 °C отвечает неинвариантной монотектической реакции L₁ ↔ L₂ + α₂ + β (табл. 2). После этой реакции в системе образуется трехфазная область L₂ + α₂ + β. При 280 °C происходит фазовый переход α₂ ↔ LT-CuI, вследствие чего формируется фазовая область L₂ + β + LT-CuI.

Кристаллизация всех образцов в системе заканчивается при 165 °C неинвариантной эвтектической реакцией (E) и образованием трехфазной смеси β + LT-CuI + SbI₃.

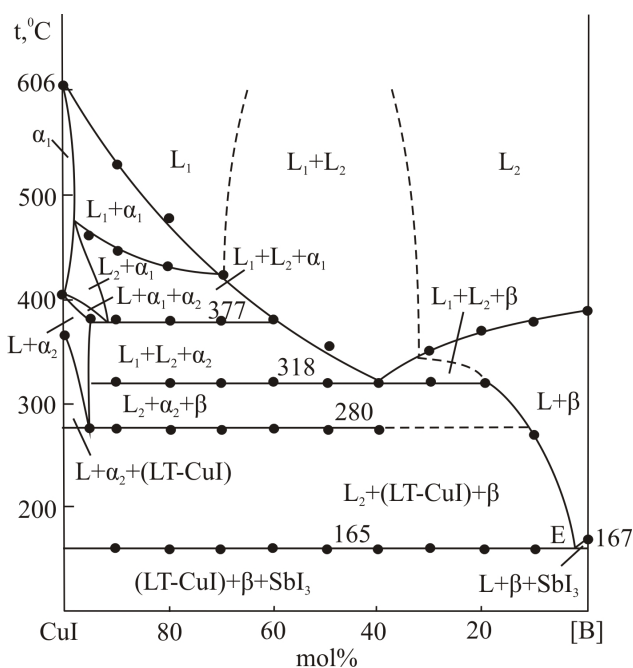


Рис. 4. T-x фазовая диаграмма системы CuI–[B]

Система [A]-SbSI (рис. 5). Этот политермический разрез расположен в области несмешиваемости L₁ + L₂ в интервале составов 0–40 мол. % SbSI, и процессы кристаллизации в нем протекают по монотектическим реакциям (рис. 3, сопряженные кривые mM и m'M'K'). В ходе этих процессов образуются трехфазные области L₁ + L₂ + α₁, L₁ + L₂ + α₂, L₁ + L₂ + LT-CuI и L₁ + L₂ + β. В сплавах, богатых SbSI, кристаллизация этого соединения сначала происходит из жидкого раствора, а затем продолжается по монотектической реакции L₁ ↔ L₂ + SbSI. Все сплавы подвергаются неинвариантной монотектической реакции (m) при 318 °C и полностью кристаллизуются при 165 °C.

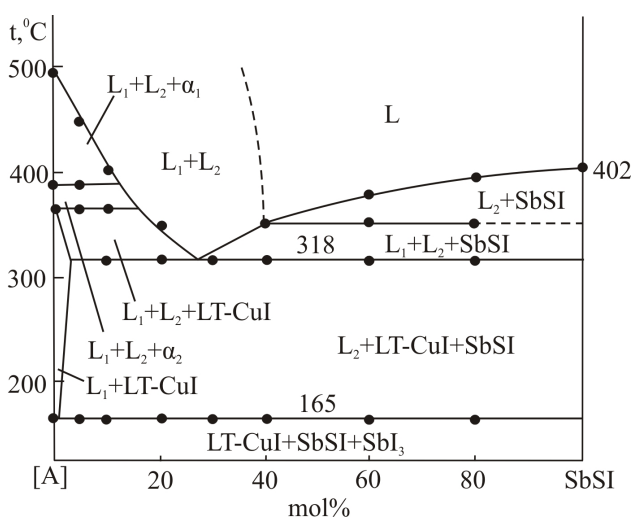


Рис. 5. T-x фазовая диаграмма системы [A]-SbSI

ются в результате неинвариантной эвтектической реакции при 165 °С.

На рис. 6 представлены кривые ДТА нагревания выборочных отожженных образцов вдоль граничной квазибинарной системы CuI-SbSI и вышеуказанным внутренним разрезам. Сопоставление этих кривых с соответствующими Т-х диаграммами (рис. 2, 4, 5), проекцией поверхности ликвидуса (рис. 3) и таблицей показывает, что они довольно точно отражают характер и температуры протекающих в системе процессов.

4. Заключение

Впервые исследованы фазовые равновесия четверной системы Cu-Sb-S-I в интервале составов CuI-SbSI-SbI₃. Были построены ряд политермических сечений фазовой диаграммы, включая граничную систему CuI-SbSI и Т-х проекция поверхности ликвидуса системы путем совместного анализа экспериментальных результатов и литературных данных по граничным бинарным системам. Было выявлено, что в системе образуются ограниченные твердые растворы на основе SbSI (β-фаза) и HT-CuI α1- и α2-фазы), а также широкая область расслаивания. Определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий, а также области первичной кристаллизации фаз.

Вклад авторов

П. Р. Мамедли – экспериментальные исследования, написание оригинального проекта, выводы. В. А. Гасымов – порошковая рентгенография. Г. Б. Дашдиева – концепция исследования, раз-

работка методологии. Д. М. Бабанлы – научное руководство, рецензирование и редактирование.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Иванов-Шиц К. И., Муринов И. В. *Ионика твердого тела* (в 2-х томах). СПб.: СПб ГУ; 2000;1: 616.
2. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Tagiyev D. B., Yusibov Y. A.. Some issues of complex studies of phase equilibria and thermodynamic properties in ternary chalcogenide systems involving Emf measurements. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64(13): 1649–1672. <https://doi.org/10.1134/s0036023619130035>
3. Peccerillo E., Durose K. Copper-antimony and copper-bismuth chalcogenides – Research opportunities and review for solar photovoltaics. *MRS Energy & Sustainability*. 2018;5(9): 1–59. DOI: <https://doi.org/10.1557/mre.2018.10>
4. Loranca-Ramos F. E., Diliegros-Godines C. J., Silva-González R., Pal M. Structural, optical and electrical properties of copper antimony sulfide thin films grown by a citrate-assisted single chemical bath deposition. *Applied Surface Science*. 2018;427: 1099–1106. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.027>
5. Chetty R., Bali A., Mallik R. C. Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015;3(48): 12364–12378. <https://doi.org/10.1039/C5TC02537K>

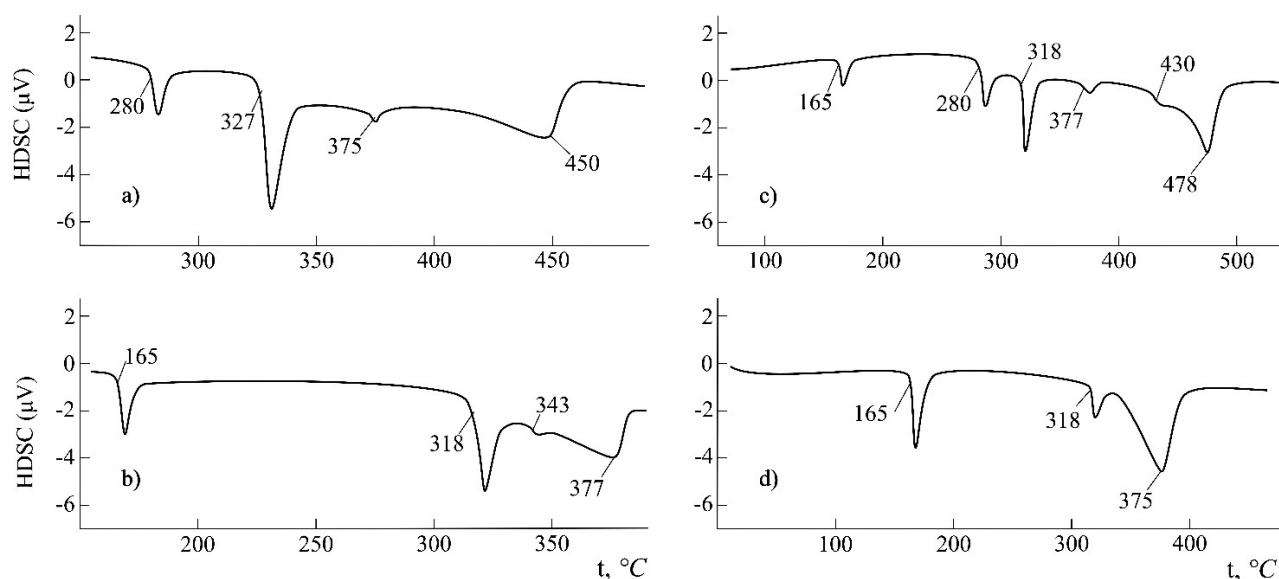


Рис. 6. Кривые ДТА нагревания некоторых образцов: сплав состава 20 мол. % SbSI системы CuI – SbSI (a); сплавы с составами 30 (b) и 80 мол. % CuI (c) по разрезу CuI-[B]; и 60 мол. % SbSI (d) по разрезу [A]-SbSI

6. Embden J., Latham K., Duffy N. W., Tachibana Y. Near-infrared absorbing $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{15}$ and Cu_3SbS_4 nanocrystals: Synthesis, characterization, and photoelectrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(31): 11562–11571. <https://doi.org/10.1021/ja402702x>
7. Lu X., Morelli D.T., Xia Y., Zhou F., Ozolins V., Chi H., Zhou X., Uher C. High performance thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites. *Adv. Energy Mater.* 2013; 3(3): 342–348. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201200650>
8. Ioffe A. F. Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling. London: Infosearch Ltd; 1957.
9. Pfizner A. $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$: copper iodide as solid solvent for thiometalate ions. *Chemistry - A European Journal*. 1997;3(12): 2032–2038. <https://doi.org/10.1002/chem.19970031218>
10. Rubish V. M. Electric and dielectric properties of glasses of Cu-Sb-S-I system. *Semiconductor Physics, Quantum electronics, and Optoelectronics*. 2003;6(1): 76–80. <http://dspace.nbu.v.gov.ua/handle/123456789/117961>
11. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevelkov A. V., Amiraslanov I. R. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62(13): 1703–1729. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
12. Aliyev Z. S., Musayeva S. S., Babanly M. B. The phase relationships in the Sb-S-I system and thermodynamic properties of the SbSI. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2017;38(12): 887–896. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0601-4>
13. Babanly D. M., Tagiyev D. B. Physicochemical aspects of ternary and complex phases development based on thallium chalcogenides. *Chemical Problem*. 2018;16(2): 153–177. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-2-153-177>
14. Koyasu S., Umezawa N., Yamaguchi A., Miyachi M. Optical properties of single crystalline copper iodide with native defects: Experimental and density functional theoretical investigation. *Journal of Applied Physics*. 2019;125(11): 115101. <https://doi.org/10.1063/1.5082865>
15. Grundmann M., Schein F-L., Lorenz M., Böntgen T., Lenzner J., Wenckstern H. Cuprous iodide – a p-type transparent semiconductor: history and novel applications. *Physica Status Solidi A*. 2013;210(9): 1671–1703. <https://doi.org/10.1002/pssa.201329349>
16. Amalina M. N., Azilawati Y., Rasheid N. A., Rusop M. The properties of copper (I) iodide (CuI) thin films prepared by mister atomizer at different doping concentration. *Procedia Engineering*. 2013;56: 731–736. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.03.186>
17. Perera V. P. S., Tennakone K. Recombination processes in dye-sensitized solid-state solar cells with CuI as the hole collector. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2003;79(2): 249–255. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(03\)00103-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(03)00103-X)
18. Christians J. A., Fung R. C. M., Kamat P. V. An inorganic hole conductor for organo-lead halide perovskite solar cells. Improved hole conductivity with copper iodide. *Journal of the American Chemical Society*. 2014;136(2): 758–764. <https://doi.org/10.1021/ja411014k>
19. Onodera T., Baba K., Hitomi K. Evaluation of antimony tri-iodide crystals for radiation detectors. *Science and Technology of Nuclear Installations*. 2018;1532742: 1–7. <https://doi.org/10.1155/2018/1532742>
20. Mohan D. B., Philip A., Sunandana C. S. Iodization of antimony thin films: XRD, SEM, and optical studies of nanostructured SbI_3 . *Vacuum*. 2008;82(6): 561–565. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.08.014>
21. Kępińska M., Starczewska A., Bednarczyk I., Szala J., Sziperlich P., Mistewicz K. Fabrication and characterisation of SbI_3 -opal structures. *Materials Letters*. 2014;130: 17–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.063>
22. Toron B., Sziperlich P., Koziol M. SbSI composites based on epoxy resin and cellulose for energy harvesting and sensors - the influence of SbSI nanowires conglomeration on piezoelectric properties. *Materials*. 2020;13(4): 902. <https://doi.org/10.3390/ma13040902>
23. Purusothaman Y., Alluri N.R., Chandrasekhar A., Kim S. J. Photoactive piezoelectric energy harvester driven by antimony sulfide (SbSI): $\text{AA}_v\text{B}_v\text{C}_{\text{VII}}$ class ferroelectric-semiconductor compound. *Nano Energy*. 2018;50: 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.058>
24. Jesionek M., Toron B., Sziperlich P., Binias W., Binias D., Rabiej S., Starczewska A., Nowak M., Kępińska M., Dec J. Fabrication of a new PVDF/SbSI nanowire composite for smart wearable textile. *Polymer*. 2019;180: 121729. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121729>
25. Sziperlich P., Toron B. An ultrasonic fabrication method for epoxy resin/SbSI nanowire composites, and their application in nanosensors and nanogenerators. *Polymers*. 2019;11(3): 479. <https://doi.org/10.3390/polym11030479>
26. Shan Y., Li G., Tian G., Han J., Wang Ch., Liu Sh., Du H., Yang Y. Description of the phase transitions of cuprous iodide. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;477(1-2): 403–406. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.026>
27. Yashima M., Xu Q., Yoshiasa A., Wada S. Crystal structure, electron density, and diffusion path of the

fast-ion conductor copper iodide CuI. *Journal of Materials Chemistry*. 2006;16(45): 4393–4396. <https://doi.org/10.1039/B610127E>

28. Rolsten R. F. *Iodide metals and metal iodides*. New York: John Wiley and Sons; 1961.

29. Trotter J., Zobel T. The crystal structure of SbI_3 and BiI_3 . *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 1966;123(1-6): 67–72. <https://doi.org/10.1524/zkri.1966.123.16.67>

30. Рязанцев Т. А., Вареха Л. М., Поповкин Б. А., Ляховицкая В. А., Новоселова А. В. *P-T-х фазовая диаграмма системы SbI_3 - Sb_2S_3* . *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1969;5(7): 2196–2197.

31. Audzijonis A., Sereika R., Zaltauskas R. Antiferroelectric phase transition in SbSI and SbSeI crystals. *Solid State Commun*. 2008;147(3-4): 88–89. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.05.008>

32. Lukaszewicz K., Pietraszko A., Stepen' Damm Yu, Kajokas A. Crystal structure and phase transitions of the ferroelectric antimony sulfoiodide SbSI. Part II. Crystal structure of SbSI, in Phases I, II, and III. *Polish Journal of Chemistry*. 1997;71: 1852–1857.

33. Itoh K., Matsunaga H. A Study of the crystal structure in ferroelectric SbSI. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 1980;152(1-4): 309–315. <https://doi.org/10.1524/zkri.1980.152.14.309>

34. Sakuma T. Crystal structure of β -CuI. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1988;57(2): 565–569. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.57.565>

35. Mammadli P. R. Physico-chemical interaction of the copper and antimony iodides. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2021;1: 43–49. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2021-1-43-47>

Информация об авторах

Парвин Р. Мамедли, диссертант химического факультета, преподаватель химии Французско-Азербайджанского университета, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан; e-mail: parvin.mammadli@ufaz.az. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8062-1485>.

Вагиф А. Гасымов, к. х. н., доцент, Институт катализа и неорганической химии Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: v-gasymov@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6233-5840>.

Ганира Б. Дашидиева, к. х. н., преподаватель химии, Бакинский инженерный университет, Баку, Азербайджан; e-mail: ganira.dasdiyeva@mail.ru.

Дунья М. Бабанлы, д. х. н., координатор химического факультета, преподаватель Французско-Азербайджанского университета, с. н. с. Института катализа и неорганической химии Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: dunya.babanly@ufaz.az. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8330-7854>.

Поступила в редакцию 16.02.2021; одобрена после рецензирования 09.04.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 577.1

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3436>

Гендерные особенности липидного обмена

В. О. Миттова , А. О. Хороших, О. В. Земченкова, С. В. Рязанцев, О. В. Маслов, Е. В. Корж, Л. С. Рясная-Локинская, В. В. Алабовский

Воронежский государственный медицинский университет имени Н. Н. Бурденко
Министерства здравоохранения Российской Федерации,
ул. Студенческая, 10, Воронеж 394036, Российская Федерация

Аннотация

Поиск ранних маркеров атеросклероза является эффективным методом персонализированной медицины, способствующей предупреждению прогрессирования данной патологии. Целью данной работы было определение суммарных показателей дислипидемии и выявление гендерных показателей расширенного липидного профиля в популяции жителей Южного и Центрального Федеральных округов (Воронежская, Белгородская, Липецкая, Курская и Ростовская области) для идентификации ранних маркеров атерогенности. В клиническом исследовании, проводимом одномоментно, у 339 пациентов (средний возраст 48 лет) были определены концентрации общего холестерина, триглицеридов, ЛПНП (липопротеинов низкой плотности), ЛПВП (липопротеинов высокой плотности), аполипопротеинов В и А1, соотношение АпоВ/АпоА1 и коэффициент атерогенности. Для выявления взаимосвязи изменения показателей липидного профиля с синдромом цитолиза и показателями углеводного обмена у пациентов также исследовали активность АЛАТ (аланинаминотрансферазы), ГГТП (гамма-глутамилтранспептидазы) и содержание глюкозы. Анализ результатов липидного спектра популяционной выборки средней возрастной группы выявил значительные метаболические нарушения липидного обмена с преобладанием атерогенных фракций липидов и значительное превышение показателей атерогенных фракций липидов у мужчин средней возрастной категории в сравнении с женщинами. Показано, что показатель апоВ/апоА1 может использоваться как вспомогательный маркер для ранней оценки преобладания атерогенных фракций липидов, что позволяет выделять группы риска в отношении развития заболеваний, связанных с метаболическими нарушениями.

Ключевые слова: липидный обмен, атеросклероз, метаболический синдром, холестерин, триглицериды, ЛПНП, ЛПВП, АпоВ/АпоА1, коэффициент атерогенности

Для цитирования: Миттова В. О., Хороших А. О., Земченкова О. В., Рязанцев С. В., Маслов О. В., Корж Е. В., Рясная-Локинская Л. С., Алабовский В. В. Гендерные особенности липидного обмена. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 245–259. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3436>

For citation: Mittova V. O., Khoroshikh A. O., Zemchenkova O. V., Ryazantsev S. V., Maslov O. V., Korzh E. V., Rysnaya-Lokinskaya L. S., Alabovsky V. V. Gender differences in lipid metabolism. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 245–259. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/0000>

 Миттова Валентина Олеговна, e-mail: vmittova@mail.ru

© Миттова В. О., Хороших А. О., Земченкова О. В., Рязанцев С. В., Маслов О. В., Корж Е. В., Рясная-Локинская Л. С., Алабовский В. В., 2021



1. Введение

Сердечно-сосудистые заболевания (ССЗ), ассоциированные с атеросклерозом, представляют глобальную медицинскую и социальную проблему, являются основной причиной смертности и инвалидизации населения [1]. Исследование PESA показало, что в мире 71 % мужчин и 43 % женщин среднего возраста, имеют признаки субклинического атеросклероза [2], смертность от ССЗ в РФ в 2017 г. составила 587.6 случая на 100 тыс. населения [3,4].

Концепция высокого кардиоваскулярного риска связывается, прежде всего, с дислипидемией, связанной с повышением концентрации атерогенных липидов. Если в нормальных условиях инсулин ограничивает липолиз, то при развитии инсулинорезистентности он неспособен подавлять этот процесс [5]. При развитии инсулинорезистентности в печени возрастает продукция липопротеидов очень низкой плотности (ЛПОНП), триглицеридов и их задержка в тканях – формируется дислипидемия [6]. Нозологический спектр заболеваний, ассоциированных с дислипидемиями, имеет сходный патогенез, определяемый лабораторными маркерами заболевания: метаболический синдром; ожирение; заболевания билиарного тракта и печени; стеатогепатоз; артериальная гипертензия; гипотиреоз и патология надпочечников, тромбозы, COVID-19 [7–13].

Исследования с использованием ингибиторов PCSK9 [14] и результаты исследования ODYSSEY OUTCOMES с алирокумабом [15] доказали, что снижение уровня ЛПНП снижает частоту возникновения сердечно-сосудистых заболеваний сердца [14, 15]. Хотя ЛПНП признаны основным источником накопления внутриклеточных липидов в бляшках, нативные ЛПНП не вызывают заметного накопления липидов в культивируемых клетках. Атерогенной является модификация ЛПНП, изменяющая физико-химические характеристики частиц [16]. В ходе модификации, частица ЛПНП сначала десалинируется с последующим увеличением плотности частицы, уменьшением размера и приобретением отрицательного заряда [17]. Модифицированные ЛПНП утилизируются в основном за счет неспецифического фагоцитоза, что приводит к накоплению внутриклеточного холестерина и образованию пенных клеток [18]. Пенные клетки являются важным структурным компонентом атеросклеротической бляшки, а модифицированные ЛПНП образуют иммунные

комплексы, оказывающие повреждающее действие на сосудистую стенку, сужая просвет сосуда и способствуя тромбообразованию [19].

Несмотря на ведущую роль ЛПНП в развитии ССЗ, ассоциированных с атеросклерозом, была показана роль других липопротеинов, в частности аполипопротеина В (апоВ), являющегося основным компонентом ЛПНП [20]. Было показано, что концентрация апоВ может считаться прямым показателем общего количества атерогенных липопротеинов в кровотоке [21]. Крупнейшие исследования INTERHEART [22] и AMORIS [23], показали, что определение уровней апоВ и апоА1 в плазме представляется наиболее информативным показателем риска развития ССЗ [22, 24].

Ранее основное значение в развитии атеросклероза придавали гиперхолестеринемии, но недавние клинические исследования показывают участие любой гиперлипидемии в возникновении и дальнейшем развитии атеросклероза [25]. Так, было показано, что, хотя уровень триглицеридов более 1.7 мм/л является фактором повышенного риска ССЗ, положительный эффект от снижения триглицеридов не подтвержден доказательной медициной [26]. Именно по наличию и сочетанию биохимических отклонений определяют ведущий «пейскекер» патологического процесса и степень функциональных отклонений, что не всегда определяется функциональными и визуальными методиками диагностики [27–29].

Роль дислипидемических нарушений в этиопатогенезе ССЗ, сахарного диабета, гипертонической болезни, неалкогольного стеатогепатоза, заболеваний билиарного тракта, менопаузальных нарушениях определяют актуальность поиска ранних маркеров прогнозирования риска развития дислипидемий у мужчин и женщин [30, 31].

Возможными путями поиска биомаркеров являются:

1. Углубленное/расширенное исследование липидного профиля.

2. Включение в анализ новых маркеров, характеризующих функционирование основных метаболических систем и их нарушения, которые вовлечены в патогенез атеросклероза в дополнение к традиционным факторам сердечно-сосудистого риска [32].

Для выявления специфичности и прогностической ценности аполипопротеинов апоА1 и апоВ в сравнении с холестерином, ЛПВП, ЛПНП

и триглицеридами было решено проанализировать расширенный липидный спектр на этапе перехода женщин в менопаузу и показатели мужчин аналогичной возрастной группы с целью определения базовых рисков развития атерогенных дислипидемий. Такой подход определяет ресурс здоровья на этапе формирования рисков, связанных с возрастом, независимо от гормональных изменений. Целью данной работы было определение суммарных показателей дислипидемии и выявление гендерных показателей расширенного липидного профиля в популяции жителей Южного и Центрального Федеральных округов (Воронежская, Белгородская, Липецкая, Курская и Ростовская области) с целью поиска ранних маркеров атерогенности.

2. Экспериментальная часть

В работе были использованы результаты исследований, полученных в лаборатории ООО Компании «Новые медицинские технологии», г. Воронеж.

Для выявления взаимосвязи изменения показателей липидного профиля с синдромом цитолиза и показателями углеводного обмена у пациентов также исследовали активность аланинаминотрансферазы (АЛАТ), гамма-глутамилтранспептидазы (ГГТП), содержание глюкозы. Клиническое исследование проводилось одновременно, в период времени с января по октябрь 2019 года, была исследована кровь 339 пациентов (242 женщин и 97 мужчин), их средний возраст составил 48 лет.

Участники были обследованы по единой схеме. Проводился однократный забор крови объемом 10 мл натощак в утренние часы с помощью венепункции поверхностных вен в области локтевого сгиба для осуществления биохимического анализа. Сыворотку получали из венозной крови стандартными методами.

Определение общего холестерина, триглицеридов, холестерина липопротеидов высокой плотности проводилось колориметрическим ферментативным методом на анализаторах Beckman Coulter серии AU (США) [33, 34, 35].

Определение общего холестерина проводили ферментативным методом [33]. Реакционная смесь включала в себя: 103 мМ/л фосфатного буфера (рН = 6,5), 0,31 мМ/л 4-аминоантипирина, 5,2 мМ/л фенола, 3,3 мккат/л холестеринэстеразы, 3,3 мккат/л холестериноксидазы, 166,7 мккат/л пероксидазы. Интенсивность окраски реакционной смеси, измеренной при

540/600 нм, прямо пропорциональна концентрации общего холестерина в пробе.

Метод измерения концентрации триглицеридов основан на энзиматическом методе определения глицерина [34]. Триглицериды, присутствующие в пробе, под действием нескольких бактериальных липаз гидролизуются до глицерина и жирных кислот. Интенсивность поглощения при 660/800 нм пропорциональна содержанию триглицеридов. Колориметрируемая смесь содержала: 50 мМ/л PIPES буфер (рН = 7,5), 25 мккат/л липазы, 4,6 мМ/л Mg^{2+} , 8,3 мккат/л глицеролкиназы, 0,25 мМ/л MADB, 16,3 мккат/л пероксидазы, 0,5 мМ/л 4-аминоантипирина, 24,6 мккат/л оксидазы аскорбиновой кислоты, 1,4 мМ/л АТФ, 24,6 мккат/л глицерол-3-фосфатоксидазы.

Уровень ЛПВП определяли по образованию окрашенного продукта ферментативной реакции после того, как антитела против β -липопротеида человека, входящие в состав реагента, связывались с липопротеидами, отличными от ЛПВП (ЛПНП, ЛПОНП и хиломикронами), в результате чего образовывались комплексы антиген-антитело, не способные участвовать в ферментативных реакциях [35]. Реакционная смесь для определения ЛПВП-холестерина содержала: антитела против β -липопротеида человека, 0,8 МЕ/мл холестеринэстеразы, 4,4 МЕ/мл холестериноксидазы, 1,7 МЕ/мл пероксидазы, 2,0 МЕ/мл оксидазы аскорбиновой кислоты, 30 мМ/л буфера Гуда (рН = 7,0), 0,20 мМ/л N-этил-N-(2-гидрокси-3-сульфопропил)-3,5-диметокси-4-фторанилин, 0,67 мМ/л 4-аминоантипирин.

Концентрацию ЛПНП рассчитывали по формуле:

$$\text{ЛПНП} = \text{Общий холестерин} - (\text{Триглицериды}/2,2) - \text{ЛПВП} [36].$$

Коэффициент атерогенности (КА) рассчитывали по следующей формуле:

$$\text{КА} = (\text{общий ХС} - \text{ЛПВП})/\text{ЛПВП} [36].$$

Апопротеины: апо А1 и апо В определяли иммунотурбидиметрическим методом с использованием реактивов Beckman Coulter (США). Метод основан на измерении интенсивности поглощения нерастворимых агрегатов, образующихся в результате иммунологической реакции антиапобелков с антителами. По степени развития мутности судят о концентрации апобелков [37, 38, 39]. Составы реакционных смесей для определения апопротеинов А1 и В включали в себя

следующие компоненты соответственно: 8 мМ/л трис-буфер (рН = 7.4), 106 мМ/л хлорид натрия, 3.5 % полиэтиленгликоль 6000, козы антигена к апопротеину А1 \approx 0.14 г/л и 8.6 мМ/л трис-буфер (рН = 7.4), 125 мМ/л хлорид натрия, 4 % полиэтиленгликоль 6000, козы антигена к апопротеину В \approx 1.93 г/л.

Активность АЛАТ (КФ 2.6.1.2) определяли по снижению оптической плотности при 340 нм, вызванной окислением НАДН, в сопряженной реакции в присутствии ЛДГ [40]. Реакционная смесь для определения АЛАТ содержала: 100 мМ/л Трис-буфер (рН = 7.15), 500 мМ/л L-аланин, 12 мМ/л 2-оксоглутарат, 1.8 кЕ/л лактатдегидрогеназы, 0.20 мМ/л НАДН, 0.1 мМ/л пиридоксальфосфат.

Активность ГГТП (К.Ф. 2.3.2.2) определяли по скорости образования 5-амино-2-нитробензоата при 405 нм, в реакционной смеси, содержащей: 150 мМ/л глицилглицин (рН = 7.7), 6 мМ/л L- γ -глутамил-3-карбокси-4-нитроанилид [41].

Для количественного определения глюкозы использовали гексокиназный метод, основанный на увеличении оптической плотности при 340 нм, вызванном формированием НАДН [42]. Определение концентрации глюкозы проводили в реакционной смеси, содержащей: 24 мМ/л PIPES буфер (рН = 7.6), 2.0 мМ/л АТФ, 1.32 мМ/л НАД⁺, 2.37 мМ/л Mg²⁺, 0.59 кЕ/л гексокиназы, 1.58 кЕ/л Г6Ф-ДГ.

Статистическая обработка данных.

Количественные данные анализа представлены в виде $M \pm m$, где M – среднее, m – стандартная ошибка средней. Для выявления корреляционных взаимосвязей между изучаемыми показателями использовали коэффициент Пирсона (r). В настоящей работе обсуждаются значения средней (0.30–0.50), значимой (0.50–0.70) и высокой (0.70–0.90) степени корреляции. При проведении статистической обработки использовали программу Microsoft Excel. Достоверными считались различия при $p < 0.05$.

3. Результаты и обсуждение

В результате проведенного анализа было выявлено наличие средней, значимой и высокой корреляции концентрации общего холестерина (ОХ) с уровнем триглицеридов (ТГ), ЛПНП, ЛПВП, аполипопротеинов В и А1, АпоВ/АпоА1 и коэффициентом атерогенности (табл. 1). В тоже время, корреляция ОХ с активностями АЛАТ, ГГТП, концентрацией глюкозы отсутствовала (данные не показаны). Однако, был выявлен средний уровень корреляции между уровнем ТГ и данными показателями (табл. 2). Для дальнейшего исследования пациенты были разделены на группы: контрольная группа (пациенты с нормальным уровнем ОХ/или нормальным уровнем ТГ) и пациенты с повышенным уровнем ОХ или ТГ. Сравнение проводилось между соответствующими

Таблица 1. Значения показателей липидного обмена и их корреляция с концентрацией холестерина крови

Показатели	Среднее \pm стандартная ошибка средней ($M \pm m$)	Коэффициент корреляции Пирсона r , $p < 0.05$
Холестерин общий, мМ/л	5.54 \pm 0.08	
Триглицериды, мМ/л	1.52 \pm 0.06	0.26
Холестерин ЛПНП, мМ/л	3.60 \pm 0.07	0.94
Холестерин ЛПВП, мМ/л	1.28 \pm 0.02	0.38
Аполипопротеин В, мг/дл	124.60 \pm 2.02	0.87
Аполипопротеин А1, мг/дл	180.89 \pm 1.81	0.26
АпоВ/АпоА1	0.71 \pm 0.01	0.64
Коэффициент атерогенности	3.55 \pm 0.08	0.53

Таблица 2. Значения показателей липидного обмена и их корреляция с концентрацией триглицеридов крови

Показатели	Среднее \pm стандартная ошибка средней ($M \pm m$)	Коэффициент корреляции Пирсона r , $p < 0.05$
Триглицериды, мМ/л	1.52 \pm 0.06	
АЛАТ, Е/л	26.46 \pm 1.30	0.22
ГГТП, Е/л	39.75 \pm 3.86	0.22
Глюкоза, мМ/л	5.85 \pm 0.12	0.38

группами (нормальный ОХ-повышенный ОХ и нормальные ТГ-повышенные ТГ).

В ходе проведенного исследования было выявлено, что у 59.5 % пациентов наблюдается повышенный уровень общего холестерина (ОХ, в среднем 6.51 мМ/л при норме 3.63–5.20 мМ/л) (табл. 3). Повышенный уровень холестерина наблюдался у 56.4 % женщин (в среднем 6.69 мМ/л) и 52.1 % мужчин (в среднем 6.29 мМ/л) (рис. 1).

Уровень ТГ в группе пациентов с повышенным ОХ был повышен у 15 % пациентов (3.68 мМ/л при норме <2.2 мМ/л), в группе пациентов с нормальным ОХ этот показатель был 9 % (табл. 3). Среди пациентов с повышенным уровнем ОХ повышение ТГ было выявлено у 17.3 % женщин (среднее значение 3.22 мМ/л) и

30.6 % мужчин (среднее значение 3.55 мМ/л, в данных расчетах количество мужчин или женщин в группе с нормальным или повышенным ОХ принималось за 100 %). Среди пациентов с нормальным уровнем ОХ повышение было выявлено у 7.9 % женщин и 11.6 % процентов мужчин (рис. 2).

Среди пациентов с повышенным уровнем ОХ у 61.4 % было выявлено повышение содержание ЛПНП (в среднем 4.94 мМ/л, при норме < 3.9 мМ/л) (табл. 3). В данной группе повышение ЛПНП было выявлено у 66.1 % женщин (среднее значение 4.93 мМ/л) и 63.6 % мужчин (среднее значение 4.77 мМ/л) (рис. 3).

С этими данными хорошо коррелирует концентрация в крови аполипопротеина В, содер-

Таблица 3. Диагностические показатели развития патологии у контрольной группы и людей с повышенным уровнем холестерина

Показатели	Среднее ± стандартная ошибка средней ($M \pm m$) у пациентов с нормальным холестерином	Процент пациентов с патологией	Среднее ± стандартная ошибка средней ($M \pm m$) у пациентов с повышенным холестерином	Процент пациентов с патологией
Холестерин общий, мМ/л	4.34 ± 0.05	0%	6.51 ± 0.09	100%
Триглицериды, мМ/л	3.03 ± 0.26	9.0%	3.68 ± 0.23	15.9%
Холестерин ЛПНП, мМ/л	<3.9 мМ/л	0%	4.94 ± 0.10	61.4%
Холестерин ЛПВП, мМ/л	1.01 ± 0.02	69.3%	1.08 ± 0.02	49.7%
Аполипопротеин В, мг/дл	141.63 ± 5.82	4.6%	161.94 ± 3.14	64.0%
Аполипопротеин А1, мг/дл	227.01 ± 4.62	13.2%	230.46 ± 3.34	27.4%
АпоВ/АпоА1	1.25 ± 0.21	1.3%	1.25 ± 0.04	11.8%
Кoeffициент атерогенности	4.33 ± 0.12	24.0%	4.9 ± 0.11	60.4%
АЛАТ, Е/л	46.12 ± 3.44	22.6%	48.84 ± 3.33	25.3%
ГГТП, Е/л	76.49 ± 16.15	36.0%	57.91 ± 5.34	52.4%
Глюкоза, мМ/л	7.44 ± 0.54	21.6%	7.75 ± 0.53	25.9%

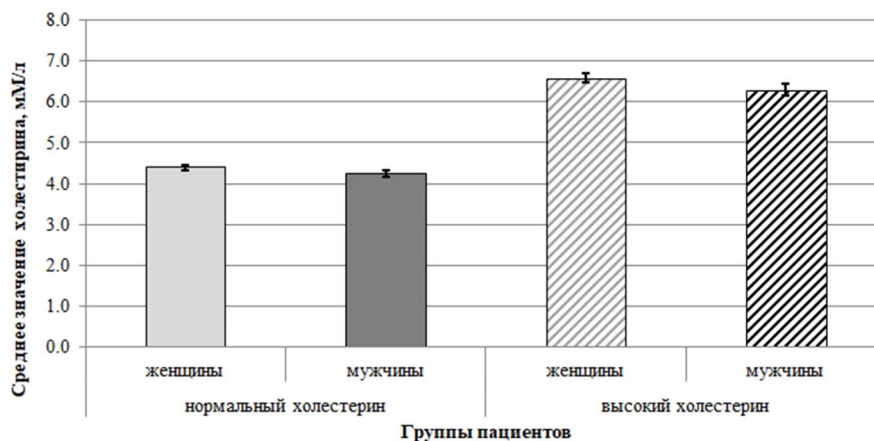


Рис. 1. Холестерин у контрольной группы и группы с повышенным уровнем холестерина

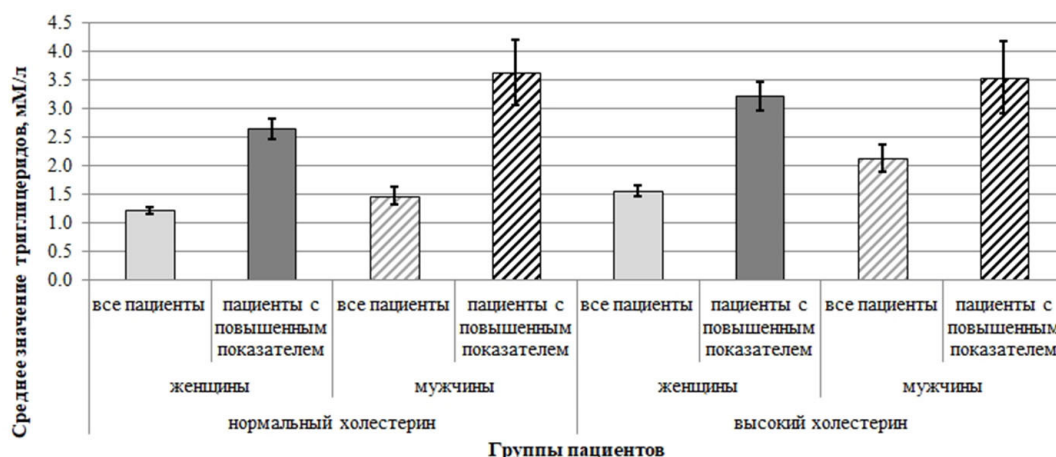


Рис. 2. Триглицериды крови у контрольной группы и группы с повышенным уровнем холестерина



Рис. 3. ЛПНП у контрольной группы и группы с повышенным уровнем холестерина

жащегося в атерогенных липопротеинах. Несмотря на то, что среднее значение концентрации аполипопротеина в группе пациентов с повышенным уровнем ОХ составило 144.47 мг/дл при норме 55–130 мг/дл, значительное повышение до 161.4 мг/дл было выявлено у 65.4 % женщин и повышение до 169.6 мг/дл было установлено у 50 % мужчин (рис. 4).

У части пациентов (13.2 %), при нормальных показателях общего холестерина, наблюдалось повышение уровня аполипопротеинов А1 до средних значений 227.0 мг/дл (табл. 3) (норма 105–205 мг/дл), что имеет положительный прогностический характер, т. к. эти белки входят в состав ЛПВП и отвечают за рецепторное распознавание липопротеинов клетками. У пациентов с повышенным уровнем ОХ среднее значение апоА1 не превышало норму и составило 192.4 мг/дл. Однако у 31.6 % женщин и 16 % мужчин уровень апоА1 был значимо повышен и составил 233.6 и 218.8 мг/дл соответственно.

В группе людей с нормальным ОХ повышение уровня апоА1 наблюдалось у 15.2 % женщин и 8.7 % мужчин (рис. 5).

Отношение апоВ/апоА1 может рассматриваться как альтернативная оценка риска осложнений сердечно-сосудистых заболеваний. Повышение риска болезней коронарных сосудов наблюдается при соотношении > 0.9 у мужчин и > 0.8 у женщин. Тем не менее, текущие клинические рекомендации не предполагают рассматривать отношение апоВ/апоА1 как целевое при назначении гиполипидемической терапии (для терапевтических целей используют показатели холестерина ЛПНП, ЛПВП и апоВ). Наше исследование показало, что отношение апоВ/апоА1 повышено у 11.0 % женщин (среднее значение – 1.29) и 14 % мужчин (среднее значение 1.14) в группе пациентов с высоким ОХ (рис. 6). В группе пациентов с нормальным ОХ, повышение данного показателя не было выявлено у женщин и наблюдалось только у 4.3 % мужчин (рис. 6). Связь по-

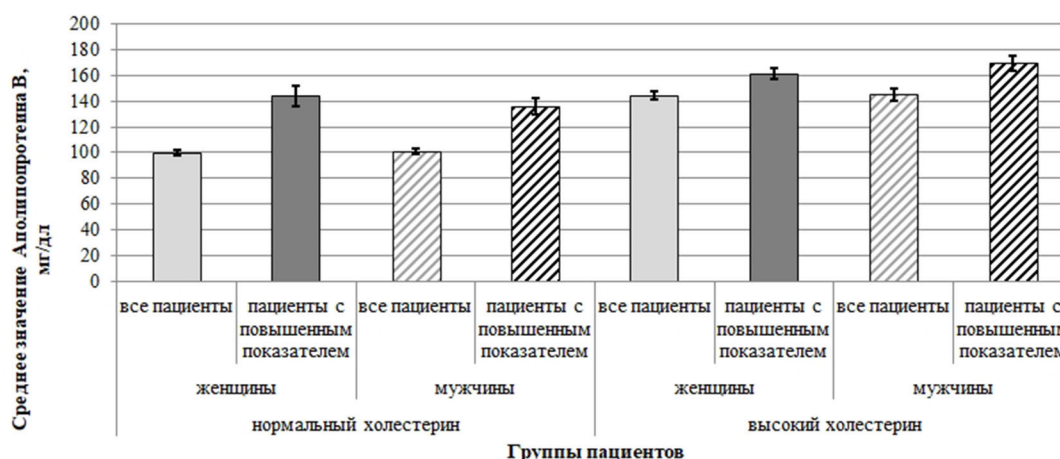


Рис. 4. Аполипопротеин В у контрольной группы и группы с повышенным уровнем холестерина



Рис. 5. Аполипопротеин А1 у контрольной группы и группы с повышенным уровнем холестерина

вышенного риска ИБС с повышением соотношения apoB/apoA1 была показана в ряде исследований [43,44], а недавние данные не подтвердили роль изолированной гипертриглицеридемии в прогнозировании сердечно-сосудистых заболеваний. Как отмечали авторы, этот критерий может быть действительным только в сочетании с уровнями ЛПНП и ЛПВП [45, 46]. Была показана одинаковая диагностическая ценность значения соотношения apoB/apoA1 и уровня ТГ для диагностики метаболического синдрома [47]. Также некоторые авторы обсуждают технические неудобства, связанные с требованием голодания в течение 12 часов перед взятием крови для анализа на ТГ и ЛПВП [48]. Напротив, измерение ApoB и ApoA1 не требует голодания в течение 12 ч. Таким образом, соотношение ApoB/ApoA1 оказывается более подходящим в клинических условиях, чем уровни ТГ, ЛПНП и ЛПВП для выявления пациентов с метаболическим синдромом и риском ССЗ.

Повышение коэффициента атерогенности, как следствие снижения ЛПВП, выявлено у 24 % пациентов с нормальным уровнем ОХ, что указывает на риск развития атеросклероза несмотря на нормальные уровни ОХ и ЛПНП. ЛПВП было понижено у 44.4 % женщин (в среднем 1.12 мМ/л при норме > 1.3) и 63.8 % мужчин с высоким холестерином (в среднем 1.01 мМ/л) (рис. 7). Коэффициент атерогенности был повышен у 60.4 % пациентов в группе с повышенным уровнем ОХ (в среднем 4.90 при норме < 3.5) (табл. 3). В группе пациентов с нормальным холестерином понижение наблюдалось у 62.6 % женщин и 90.2 % мужчин (рис. 8). В группе пациентов с нормальным уровнем ОХ повышение КА было выявлено у 17.6 % женщин и 39.5 % мужчин. Схожая тенденция была выявлена в группе пациентов с повышенным уровнем ОХ: КА был повышен у 55.2 % женщин (среднее значение - 4.83) и 76.7 % мужчин (среднее значение - 4.99) (рис. 8). Полученные данные однозначно указы-

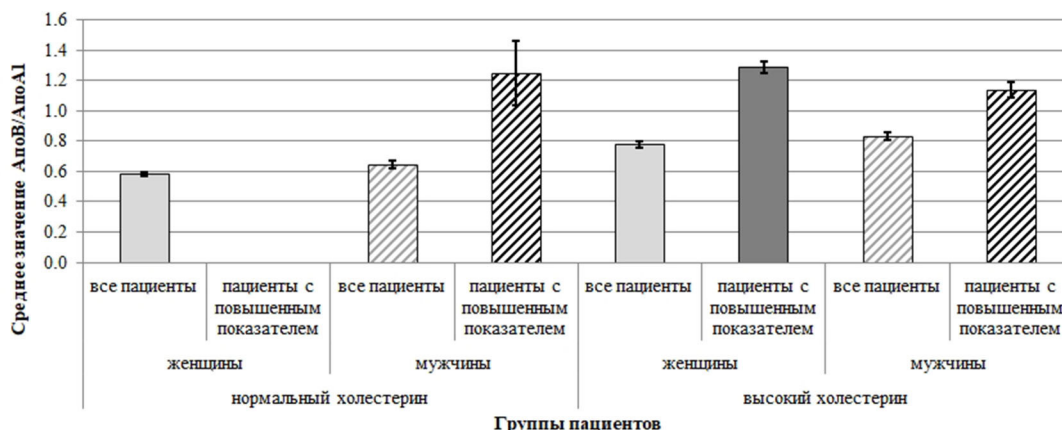


Рис. 6. ApoB/ApoA1 у контрольной группы и группы с повышенным уровнем холестерина



Рис. 7. ЛПВП у контрольной группы и группы с повышенным уровнем холестерина

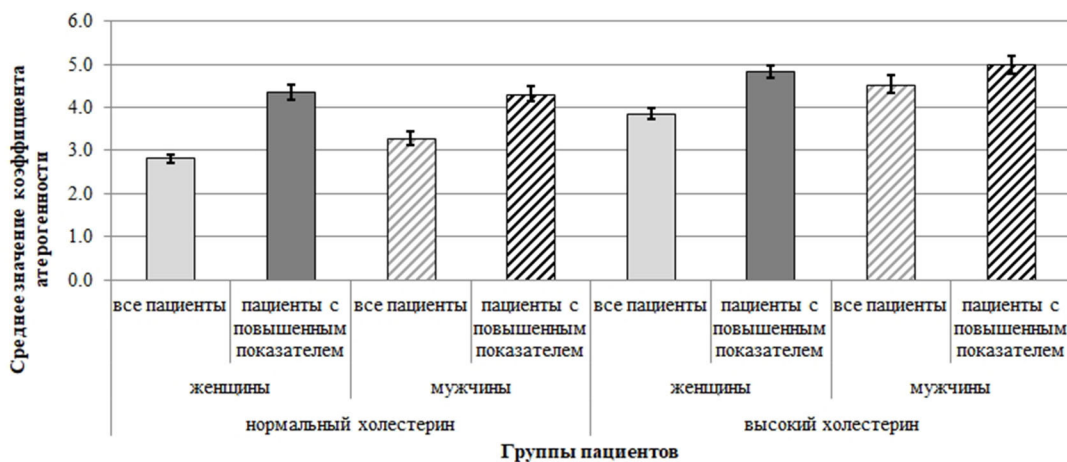


Рис. 8. Коэффициент атерогенности у контрольной группы и группы с повышенным уровнем холестерина

вают на большую предрасположенность мужчин к атеросклерозу.

Установленные гендерные различия показателей атерогенности при различных нозологиях и в различных возрастных подгруппах характеризуют мужчин как изначально предрасположенных к развитию абдоминального типа ожирения при обменных нарушениях, т.к. абдоминальный тип ожирения является андрогензависимым. Кроме того, у формирующихся отложений висцерального жира при метаболическом синдроме, нарушена чувствительность к инсулину, что запускает порочный круг и усугубляет инсулинорезистентность [49].

Интересно, что роль атерогенного липидного спектра в развитии сахарного диабета 2 типа и гипертонической болезни у женщин старше 60 лет выше, чем у мужчин. При этом группу риска составляют женщины с ранним менархе, а частота и тяжесть сердечно-сосудистых событий и тромбоэмболических осложнений коррелирует с длительностью менопаузы. У женщин фиксируется переход «молчаливого» течения ИБС с поздним появлением клинических синдромов в виде болевого синдрома. Определенная стертость клинических проявлений сахарного диабета, ИБС, характерная для женщин, способствует более позднему выявлению заболеваний по сравнению с мужчинами. Через 10 лет от начала менопаузы (постменопауза) риск возникновения сердечно-сосудистых заболеваний у женщин аналогичен таковому у мужчин того же возраста [50].

Статистически достоверные различия между мужчинами и женщинами не были обнаружены при исследовании корреляции между уров-

нем ТГ и АЛАТ, ГГТП и глюкозы и, соответственно, пациенты не были разделены по половому признаку.

В группе пациентов с повышенным уровнем ТГ у 29.2 % пациентов наблюдалось повышение уровня АЛАТ (среднее значение 46.12 Е/л при норме до 40 Е/л для мужчин и 35 Е/л для женщин) (рис. 9).

Повышение показателей ферментативной активности АЛАТ, как фермента, содержащегося в клетках печени, и в меньшей степени в почках, мышцах, сердце и поджелудочной железе отражают деструктивные повреждения в вышеперечисленных органах или вторичные изменения печени при метаболических нарушениях. Было показано, что повышенные уровни АЛАТ клинически и гистологически связаны со стеатогепатозом [51, 52].

В этой же группе активность ГГТП была повышена у 60 % пациентов (норма до 32 Е/л). Среди пациентов с нормальным уровнем ТГ активность АЛАТ была повышена у 14.6 % пациентов, а активность ГГТП – у 38 % пациентов (рис. 10). Повышение показателя ГГТП свидетельствует о деструкции паренхиматозных органов. Небольшое повышение уровней ГГТП и АЛАТ было показано у пациентов со стеатогепатозом [53].

В зависимости от наличия/отсутствия абдоминального ожирения, легкий и средний стеатогепатоз определяется в 11 раз чаще у женщин, чем у мужчин, в то время как цирроз, крайняя степень поражения гепатоцитов, превалирует у мужчин. Клиническими признаками стеатогепатоза являются повышение концентрации инсулина (однако его цифры не пропорциональны степени поражения печени), С-пептида, три-



Рис. 9. АЛАТ у контрольной группы и группы с повышенным уровнем триглицеридов



Рис. 10. ГТГП у контрольной группы и группы с повышенным уровнем триглицеридов

глицеридемия, повышение активностей АЛАТ и аспаратамнотрансферазы (АСАТ). Доказано, что повышение печеночных проб менее информативно у женщин, что, вероятно, связано с реакцией АЛАТ и АСАТ как возможности печени сразу реагировать на гепатотоксическое воздействие. У мужчин этот потенциал снижен в условиях систематического поражения гепатоцитов из-за систематического употребления жареной, острой пищи, злоупотребления алкоголем и т. д. Аналогичный механизм запускается у женщин, злоупотребляющих алкоголем, в этом случае, печеночные пробы могут долго оставаться низкими.

В группе пациентов с нормальными ТГ повышение содержания глюкозы было выявлено у 21.6 % (среднее значение - 7.43 мМ/л, при норме до 6.2 мМ/л), тогда как в группе пациентов с повышенными ТГ повышение глюкозы было более значительным (среднее значение - 8.44 мМ/л) и было выявлено у 42.3 % пациентов (рис. 11). Данная корреляция отражает необходимость применения стратегии АВС, предложенной Нацио-

нальной образовательной программой по диабету: диabetологи и больные СД должны уделять внимание не только контролю гликемии («А» – HbA1c) и артериального давления («В» – blood pressure), но и уровню липидов крови («С» – cholesterol) [54]. Основной причиной гипертриглицеридемии при СД является низкая чувствительность висцеральной жировой ткани к антилиполитическому действию инсулина, что ведет к повышенному липолизу, поступлению большого количества свободных жирных кислот в порталный кровоток и, в сочетании с гиперинсулинемией, повышению синтеза триглицеридов и ЛПОНП печенью. Кроме этого, у больных СД 2 типа при гипергликемии снижена активность эндотелиальной липопротеинлипазы, ответственной за катаболизм триглицеридов и ЛПОНП, что усугубляет данное нарушение.

4. Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований показателей липидного обмена у лиц среднего возраста (от 32 лет до 61 года) Юж-



Рис. 11. Глюкоза у контрольной группы и группы с повышенным уровнем триглицеридов

ного и Центральных Федеральных округов России (Воронежская, Белгородская, Липецкая, Курская и Ростовская области) были выявлены следующие отличительные признаки:

– значительные метаболические нарушения липидного обмена у средней возрастной группы с преобладанием атерогенных фракций липидов, что может служить негативным показателем состояния здоровья у трудоспособного населения;

– в условиях отсутствия универсального маркера атерогенности липидов для ранней диагностики патологических изменений в организме, обоснованным является комплексное скрининговое определение фракций ЛПНП, триглицеридов, показателей глюкозы для выделения групп риска в отношении развития метаболических нарушений, приводящих к развитию атерогенного поражения сосудов. Целесообразность определения показателей инсулина, проведение глюкозотолерантного теста, С-пептида-определяется узкими специалистами с целью уточнения базового диагноза, а их результаты не всегда коррелируют с глубиной атерогенных изменений;

– результаты работы показывают, что отношение апоВ/апоА1 может использоваться как вспомогательный маркер для ранней оценки преобладания атерогенных фракций липидов, что позволяет выделять группы риска в отношении развития заболеваний, связанных с метаболическими нарушениями;

– выявленное значительное превышение показателей атерогенных фракций липидов у мужчин средней возрастной категории в сравнении с женщинами, на этапе присоединения естественных менопаузальных изменений липидного обмена, определяет почти двукратное увеличение рисков развития сердечно-сосудистых поражений именно у мужчин в возрастной категории до 50 лет;

– выявленная корреляция уровня ТГ и повышение содержания глюкозы показывает необходимость постоянного мониторинга липидного профиля крови у пациентов с СД;

– скрининговое выявление показателей гипертриглицеридемии и/или дислипидемии, даже в отсутствии клинической картины соматической патологии, должно являться показанием для углубленного клинико-лабораторного обследования: исключения органических поражений паренхиматозных органов (прежде всего печени и желчевыводящих путей).

Конфликт интересов

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

Заявленный вклад авторов

Миттова В. О. – написание текста; разработка дизайна исследования. Хороших А. О. – анализ научной литературы, оформление библиографии. Земченкова О. В. – подготовка и доработка исследовательской части текста. Рязанцев С. В. – проведение экспериментальных исследований, сбор и анализ данных. Маслов О. В. – развитие методологии, обработка данных. Корж Е. В. – интерпретация данных, итоговые выводы, подготовка литературного обзора. Рясная-Локинская Л. С. – написание клинической части обсуждения результатов, анализ научной литературы. Алабовский В. В. – научное руководство, концепция исследования.

Список литературы

1. Mc Namara K., Alzubaidi H., Jackson J. K. Cardiovascular disease as a leading cause of death: how are pharmacists getting involved? *Integrated Pharmacy Research and Practice*. 2019; 8: 1–11. <https://doi.org/10.2147/IPRP.S133088>
2. Fernández-Friera L., Peñalvo J. L., Fernández-Ortiz A., Ibañez B., López-Melgar B., Laclaustra M., Oliva B., Moco-roa A., Mendiguren J., Martínez de Vega V., García L., Molina J., Sánchez-González J., Guzmán G., Alonso-Farto J. C., Guallar E., Civeira F., Sillisen H., Pocock S., Ordovás J. M., Sanz G., Jiménez-Borreguero L. J., Fuster V. Prevalence, vascular distribution, and multiterritorial extent of subclinical atherosclerosis in a middle-aged cohort: the PESA (Progression of Early Subclinical Atherosclerosis) study. *Circulation*. 2015;131: 2104–2113. <https://doi/10.1161/CIRCULATIONAHA.114.014310>
3. Стратегия развития здравоохранения в Российской Федерации на период до 2025 года. Указ Президента Российской Федерации от 06 июня 2019 г. No254. Москва, 2019.
4. Poznyak A., Orekhov A. N., Grechko A. V., Poggio P., Myasoedova V. A., Alfieri V. The Diabetes Mellitus–Atherosclerosis Connection: The role of lipid and glucose metabolism and chronic inflammation. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020;21(5): 1835. <https://doi/10.3390/ijms21051835>
5. *Диагностика и коррекция липидного обмена с целью профилактики и лечения атеросклероза*. Российские рекомендации, VI пересмотр, М: 2017. 44 с.
6. Faintuch J., Faintuch S. *Obesity and Diabetes-Scientific Advances and Best Practice, 2nd Edition*.

Springer; 2020. 994 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-53370-0>

7. Комиссаренко И. А., Левченко С. В. *Метаболический синдром: междисциплинарная проблема – оптимальное решение*. М.: Прима-принт; 2019. 72 с.

8. Кузьмина-Крутецкая С. Р., Репина М. А. *Метаболический синдром у женщин: методические рекомендации*. Санкт-Петербург: Эко-Вектор; 2019. 72 с.

9. Durrer Schutz D., Busetto L., Dicker D., Farpour-Lambert N., Pryke R., Toplak H., Widmer D., Yumuk V., Schutz Y. European practical and patient-centred guidelines for adult obesity management in primary care. *Obesity Facts*. 2019;12: 40–66. <https://doi.org/10.1159/000496183>

10. Anderson M. R., Geleris J., Anderson D. R., Zucker J., Nobel Y. R., Freedberg D., Small-Saunders J., Rajagopalan K. N., Greendyk R., Chae S. R., Nataraajan K., Roh D., Edwin E., Gallagher D., Podolanczuk A., Barr R. G., Ferrante A. W., Baldwin M. R. Body mass index and risk for intubation or death in SARS-CoV-2 infection: a retrospective cohort study. *Annals of Internal Medicine*. 2020;173: 82–90. <https://doi.org/10.7326/M20-3214>

11. Canoy D., Beral V., Balkwill A., Wright F. L., Kroll M. E., Reeves G. K., Green J., Cairns B. J. Age at menarche and risks of coronary heart and vascular diseases in a large UK cohort. *Circulation*. 2015;131: 237–244. <https://doi.org/10.1161/circulationaha.114.010070>

12. Dobner J, Kaser S. Body mass index and the risk of infection – from underweight to obesity. *Clinical Microbiology and Infection*. 2018;24: 248. <https://doi.org/10.1016/j.cmi.2017.02.013>

13. Targher G., Mantovani A., Wang X. B., Yan H. D., Sun Q. F., Pan K. H., et al. Patients with diabetes are at higher risk for severe illness from COVID-19. *Diabetes & Metabolism*. 2020;46: 335–337. <https://doi.org/10.1016/j.diabet.2020.05.001>

14. Sabatine M. S., Giugliano R. P., Keech A. C., et al., Evolocumab and clinical outcomes in patients with cardiovascular disease. *The New England Journal of Medicine*. 2017;376: 1713–1722. <https://doi.org/10.1056/nejmoa1615664>

15. Schwartz G. G., Steg P. G., Szarek M., et al. Alirocumab and cardiovascular outcomes after acute coronary syndrome. *The New England Journal of Medicine*. 2018;379: 2097–2107. <https://doi.org/10.1056/nejmoa1801174>

16. Summerhill V. I., Grechko A. V., Yet S. F., Sobenin I. A., Orekhov A. N. The atherogenic role of circulating modified lipids in atherosclerosis. *International Journal of Molecular Sciences*. 2019;20: 3561. <https://doi.org/10.3390/ijms20143561>

17. Berneis K. K., Krauss R. M. Metabolic origins and clinical significance of LDL heterogeneity. *Journal*

of Lipid Research. 2002;43: 1363–1379. <https://doi.org/10.1194/jlr.R200004-JLR200>

18. Maguire E. M., Pearce S. W. A., Xiao Q. Foam cell formation: A new target for fighting atherosclerosis and cardiovascular disease. *Vascular Pharmacology*. 2019;112: 54–71. <https://doi.org/10.1016/j.vph.2018.08.002>

19. Ference B. A., Ginsberg H. N., Graham I., Ray K. K., Packard C. J., Bruckert E., Hegele R. A., Krauss R. M., Raal F. J., Schunkert H., Watts G. F., Borén J., Fazio S., Horton J. D., Masana L., Nicholls S. J., Nordestgaard B. G., van de Sluis B., Taskinen M. R., Tokgözoğlu L., Landmesser U., Laufs U., Wiklund O., Stock J. K., Chapman M. J., Catapano A. L. Low-density lipoproteins cause atherosclerotic cardiovascular disease. 1. Evidence from genetic, epidemiologic, and clinical studies. A consensus statement from the European Atherosclerosis Society Consensus Panel. *European Heart Journal*. 2017;38(32): 2459–2472. <https://doi.org/10.1093/eurheartj/ehx144>

20. Borén J., Chapman M. J., Krauss R. M., Packard C. J., Bentzon J. F., Binder C. J., Daemen M. J., Demer L. L., Hegele R. A., Nicholls S. J., Nordestgaard B. G., Watts G. F., Bruckert E., Fazio S., Ference B. A., Graham I., Horton J. D., Landmesser U., Laufs U., Masana L., Pasterkamp G., Raal F. J., Ray K. K., Schunkert H., Taskinen M. R., van de Sluis B., Wiklund O., Tokgözoğlu L., Catapano A. L., Ginsberg H. N. Low-density lipoproteins cause atherosclerotic cardiovascular disease: pathophysiological, genetic, and therapeutic insights: a consensus statement from the European Atherosclerosis Society Consensus Panel. *European Heart Journal*. 2020;41(24): 2313–2330. <https://doi.org/10.1093/eurheartj/ehz962>

21. Stock J. Triglycerides and cardiovascular risk: Apolipoprotein B holds the key. *Atherosclerosis*. 2019;284: 221–222. <https://doi.org/10.1016/j.atherosclerosis.2019.03.004>

22. Yusuf S., Hawken S., Ounpuu S., Dans T., Avezum A., Lanas F., McQueen M., Budaj A., Pais P., Varigos J., Lisheng L. Effect of potentially modifiable risk factors associated with myocardial infarction in 52 countries (the INTERHEART study): case-control study. *Lancet*. 2004;364: 937–952. [https://doi.org/10.1016/s0140-6736\(04\)17018-9](https://doi.org/10.1016/s0140-6736(04)17018-9)

23. Walldius G., Jungner I., Holme I., Aastveit A. H., Kolar W., Steiner E. High apolipoprotein B, low apolipoprotein A-I, and improvement in the prediction of fatal myocardial infarction (AMORIS study): a prospective study. *Lancet*. 2001;358: 2026–2033. [https://doi.org/10.1016/s0140-6736\(01\)07098-2](https://doi.org/10.1016/s0140-6736(01)07098-2)

24. Walldius G., Jungner I., Aastveit A. H., Holme I., Furberg C. D., Sniderman A. D. The apoB/apo A-I ratio is better than the cholesterol ratios to estimate the balance between plasma proatherogenic and antiatherogenic lipoproteins and to predict coronary risk.

- Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*. 2004;42: 1355–1363. <https://doi.org/10.1515/cclm.2004.254>
25. Губергриц Н. Б., Беляева Н. В., Клочкова А. Е., Лукашевич Г. М., Фоменко П. Г. *Метаболический синдром: как избежать полипрагмазии?* М.: Прима Принт; 2017. 96 с.
26. HSE/ICGP Healthy weight management guidelines before, during & after pregnancy, 2013. Режим доступа: <https://www.icgp.ie/go/library/catalogue/item/73ACFC19-4195-4F57-91E5F973ED955D72>
27. Xie J., Zu Y., Alkhatib A., Pham T. T., Gill F., Jang A., Radosta S., Chaaya G., Myers L., Zifodya J. S., Bojanowski C. M., Marrouche N. F., Mauvais-Jarvis F., Denson J. L. Metabolic syndrome and COVID-19 mortality among adult black patients in New Orleans. *Diabetes Care*. 2021;44(1): 188–193. <https://doi.org/10.2337/dc20-1714>
28. Zheng K. I., Gao F., Wang X. B., Sun Q. F., Pan KH, Wang T. Y., Ma H. L., Chen Y. P., Liu W. Y., George J., Zheng M. H. Obesity as a risk factor for greater severity of COVID-19 in patients with metabolic associated fatty liver disease. *Metabolism Clinical and Experimental*. 2020;108: 154244. <https://doi.org/10.1016/j.metabol.2020.154244>
29. Cho S. M. J., Lee, H. J., Shim, J. S., Song B. M., Kim H. C. Associations between age and dyslipidemia are differed by education level: The Cardiovascular and Metabolic Diseases Etiology Research Center (CMERC) cohort. *Lipids in Health and Disease*. 2020;19, 12. <https://doi.org/10.1186/s12944-020-1189-y>
30. Cui J. Overview of risk prediction models in cardiovascular disease research. *Annals of Epidemiology*. 2009;19(10): 711–17. <https://doi.org/10.1016/j.annepidem.2009.05.005>
31. Dallmeier D., Koenig W. Strategies for vascular disease prevention: the role of lipids and related markers including apolipoproteins, low-density lipoproteins (LDL)-particle size, high sensitivity C-reactive protein (hs-CRP), lipoprotein-associated phospholipase A2 (Lp-PLA₂) and lipoprotein(a) (Lp(a)). *Best Practice & Research Clinical Endocrinology & Metabolism*. 2014;28(3): 281–94. <https://doi.org/10.1016/j.beem.2014.01.003>
32. Метельская В. А. Атеросклероз: мультимаркерные диагностические панели. *Российский кардиологический журнал*. 2018;23(8): 65–72. <https://doi.org/10.15829/1560-4071-2018-8-65-73>
33. Riesen W. F. Lipid metabolism. In: Thomas L, (ed.) *Clinical laboratory diagnostics. Use and assessment of clinical laboratory results*. Frankfurt/Main: TH-Books Verlagsgesellschaft; 1998: 171–173. <https://doi.org/10.1515/cclm.1999.37.7.771>
34. Koditschek L. K., Umbreit W. W. Alpha-glycerophosphate oxidase in streptococcus faecium F 24. *Journal of Bacteriology*. 1969;98: 1063–1068. <https://doi.org/10.1128/jb.98.3.1063-1068.1969>
35. Young D. S. Effects of drugs on clinical laboratory tests. *Annals of Clinical Biochemistry*. 1997;34: 579–581. <https://doi.org/10.1177/000456329703400601>
36. Friedewald W. T., Levy R. I., Fredrickson D. S. Estimation of the concentration of low-density lipoprotein cholesterol in plasma, without use of the preparative ultracentrifuge. *Clinical Chemistry*. 1972,18; 499–502. <https://doi.org/10.1093/clinchem/18.6.499>
37. Stein E. A. Lipids, lipoproteins, and apolipoproteins. In: Tietz N. W. (ed.) *Fundamentals of clinical chemistry*. Philadelphia: WB Saunders Company; 1987:454–456.
38. Riesen W. F. Lipid metabolism. In: Thomas L, (ed.) *Clinical laboratory diagnostics. Use and assessment of clinical laboratory results*. Frankfurt/Main: TH-Books Verlagsgesellschaft; 1998: 172–173. <https://doi.org/10.1515/cclm.1999.37.7.771>
39. Bhatnagar D., Durrington P. N. Measurement and clinical significance of apolipoproteins A-1 and B. In: Rifai N., Warnick G. R., Dominiczak M. H. (eds.) *Handbook of lipoprotein testing*. Washington: AACC Press; 1997: 177–198.
40. Schumann G., Bonora R., Ceriotti F., Clerc-Renaud P., Ferrero C. A., Féraud G., Franck P. F., Gella F. J., Hoelzel W., Jørgensen P. J., Kanno T., Kessne A., Klauker R., Kristiansen N., Lessinger J. M., Linsinger T. P., Misaki H., Panteghini M., Pauwels J., Schimmel H. G., Vialle A., Weidemann G., Siekmann L. IFCC primary reference procedures for the measurement of catalytic activity concentrations of enzymes at 37 °C. Part 4. Reference procedure for the measurement of catalytic concentration of alanine aminotransferase. *Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*. 2002;40: 718–24. <https://doi.org/10.1515/cclm.2002.124>
41. Shaw M., Stromme H., London L., Theodorsen L. International Federation of Clinical Chemistry, (IFCC), Scientific Committee, Analytical Section. IFCC methods for the measurement of catalytic concentration of enzymes. Part 4 IFCC method for γ -glutamyltransferase. *Journal of Clinical Chemistry and Clinical Biochemistry*. 1983;21(10): 633–646.
42. Czok R., Barthelmai W. Enzymatische Bestimmungen der Glucose in Blut, Liquor und Harn. *Klinische Wochenschrift*. 1962;40: 585–589. <https://doi.org/10.1007/BF01478633>
43. Liting P., Guoping L., Zhenyue C. Apolipoprotein B/apolipoprotein A1 ratio and non-high-density lipoprotein cholesterol. Predictive value for CHD severity and prognostic utility in CHD patients. *Herz*. 2015;40(1): 1–7. <https://doi.org/10.1007/s00059-014-4147-5>
44. Pan L., Lu G., Chen Z. Combined use of apolipoprotein B/apolipoprotein A1 ratio and non-high-density lipoprotein cholesterol before routine clinical

lipid measurement in predicting coronary heart disease. *Coronary Artery Disease*. 2014;25(5): 433–438. <https://doi.org/10.1097/mca.000000000000100>

45. Andersson C., Lyass A., Vasan R. S., Massaro J. M., D'Agostino R. B., Sr., Robins S. J. Long-term risk of cardiovascular events across a spectrum of adverse major plasma lipid combinations in the Framingham heart study. *American Heart Journal*. 2014;168: 878–883. <https://doi.org/10.1016/j.ahj.2014.08.007>

46. Miller M., Cannon C., Murphy S., Qin J., Ray K., Braunwald E. Impact of triglyceride levels beyond low-density lipoprotein cholesterol after acute coronary syndrome in the PROVE IT-TIMI 22 trial. *Journal of the American College of Cardiology*. 2008;51: 724–730. <https://doi.org/10.1016/j.jacc.2007.10.038>

47. Nurtazina A., Kozhakhmetova D., Dautov D., Shakhanova A., Chattu V. K. Apolipoprotein B/A1 ratio as a diagnostic alternative to triglycerides and HDL-Cholesterol for the prediction of metabolic syndrome among hypertensives in Kazakhstan. *Diagnostics (Basel)*. 2020;10(8): 510. <https://doi.org/10.3390/diagnostics10080510>

48. Renee Ruhaak L., van der Laarse A., Cobbaert C. M. Apolipoprotein profiling as a personalized approach to the diagnosis and treatment of dyslipidaemia. *Annals of Clinical Biochemistry*. 2019;56: 338–356. <https://doi.org/10.1177/0004563219827620>

49. Древаль А. В. *Репродуктивная эндокринология*. М.: ГЭОЭТАР-Медиа; 2020. 240с.

50. Maas A. H., Appelman Y. E. Gender differences in coronary heart disease. *Netherlands Heart Journal*. 2010;18(12): 598–602. <https://doi.org/10.1007/s12471-010-0841-y>

51. Anty R., Iannelli A., Patouraux S., Bonnafous S., Lavallard V. J., Senni-Buratti M., Amor I. B., Staccini-Myx A., Saint-Paul M. C., Berthier F., Huet P. M., Le Marchand-Brustel Y., Gugenheim J., Gual P., Tran A. A new composite model including metabolic syndrome, alanine aminotransferase and cytokeratin-18 for the diagnosis of non-alcoholic steatohepatitis in morbidly obese patients. *Alimentary Pharmacology & Therapeutics*. 2010;32: 1315–1322. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2036.2010.04480.x>

52. Neuschwander-Tetri B. A., Clark J. M., Bass N. M., Van Natta M. L., Unalp-Arida A., Tonascia J., Zein C. O., Brunt E. M., Kleiner D. E., McCullough A. J., Sanyal A. J., Diehl A. M., Lavine J. E., Chalasani N., Kowdley K. V. NASH Clinical Research Network: Clinical, laboratory and histological associations in adults with nonalcoholic fatty liver disease. *Hepatology*. 2010;52: 913–924. <https://doi.org/10.1002/hep.23784>

53. Verma S., Jensen D., Hart J., Mohanty S. R. Predictive value of ALT levels for non-alcoholic steatohepatitis (NASH) and advanced fibrosis in non-alcoholic fatty liver disease (NAFLD). *Liver International*

al. 2013;33: 1398–1405. <https://doi.org/10.1111/liv.12226>

54. Siminerio, L. M., Albright, A., Fradkin, J., Galloway, J., McDivitt, J., Rodríguez, B., Tuncer, D., & Wong, F. The National Diabetes Education Program at 20 Years: Lessons Learned and Plans for the Future. *Diabetes Care*. 2018;41(2), 209–218. <https://doi.org/10.2337/dc17-0976>

Информация об авторах

Миттова Валентина Олеговна, к. б. н., доцент кафедры биохимии Воронежского государственного медицинского университета имени Н. Н. Бурденко Министерства здравоохранения Российской Федерации, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: vmittova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9844-8684>.

Хороших Анна Олеговна, студентка лечебного факультета Воронежского государственного медицинского университета имени Н. Н. Бурденко Министерства здравоохранения Российской Федерации, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: anna.horoshih@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9953-2653>.

Земченкова Ольга Владимировна, к. б. н., ассистент кафедры биохимии Воронежского государственного медицинского университета имени Н. Н. Бурденко Министерства здравоохранения Российской Федерации, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: zov-bio@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1996-9500>.

Рязанцев Сергей Вячеславович, к. б. н., ассистент кафедры биохимии Воронежского государственного медицинского университета имени Н. Н. Бурденко Министерства здравоохранения Российской Федерации, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ryazantsev77@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0839-103X>.

Маслов Олег Владимирович, к. б. н., доцент кафедры биохимии Воронежского государственного медицинского университета имени Н. Н. Бурденко Министерства здравоохранения Российской Федерации, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: maslov-oleg1205@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9476-2695>.

Корж Елена Викторовна, к. м. н., доцент кафедры акушерства и гинекологии №1 Воронежского государственного медицинского университета имени Н. Н. Бурденко Министерства здравоохранения Российской Федерации, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: elenakorzh2012@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1788-2818>.

Рясная-Локинская Лилия Сергеевна, аспирант кафедры госпитальной терапии и эндокринологии,

врач-ординатор Воронежского государственного медицинского университета имени Н. Н. Бурденко Министерства здравоохранения Российской Федерации, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: lokinskaya@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5179-7086>.

Алабовский Владимир Владимирович, д. м. н., профессор, зав. кафедрой биохимии Воронежского

государственного медицинского университета имени Н. Н. Бурденко Министерства здравоохранения Российской Федерации, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: v.alabovsky@yandex.u. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6306-5149>.

Поступила в редакцию 07.04.2021; одобрена после рецензирования 21.04.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3437>

Динамика тепловой волны в сферической замороженной капле воды с молекулами эозина при фемтосекундном возбуждении суперконтинуума

Н. А. Мыслицкая^{1,2✉}, А. В. Цибульникова¹, И. Г. Самусев¹, В. А. Слежкин^{1,2}, В. В. Брюханов¹

¹Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта,
ул. А. Невского, 14, Калининград 237041, Российская Федерация

²Калининградский государственный технический университет,
Советский пр., 1, Калининград 237022, Российская Федерация

Аннотация

В настоящей работе рассмотрены тепловые процессы в жидкой и замороженной каплях воды с добавлением молекул красителя и металлических наночастиц в момент генерации суперконтинуума. Исследованы оптические нелинейные процессы в охлажденной (+2 °С) и замороженной до температуры –17 °С водяной капле диаметром 1.92 мм с молекулами эозина и наночастицами абляционного серебра после фемтосекундного лазерного воздействия.

После фемтосекундного лазерного воздействия ($\lambda = 1030$ нм) на охлажденную каплю воды и льдинку с молекулами эозина и наночастицами абляционного серебра возникает усиленная плазмонными процессами двухфотонная флуоресценция и генерация суперконтинуума (СК), затухающего в течение $t = 0.02$ с. Исследована геометрия нелинейной крупномасштабной самофокусировки ($L_{LSS} \sim 0.45\text{--}0.55$ мм) и экспериментально определено значение микромасштабной самофокусировки ($L_{SSS} \sim 0.1$ мм) излучения СК в лазерном канале. Показано, что в результате превышения тепловой нелинейности над электронной происходит усиление диссипации энергии в канале СК. Проведено моделирование тепловых процессов и определен градиент температуры нагрева льдинки после воздействия фемтосекундным импульсом. На основе экспериментальных данных рассчитана скорость распространения тепловой волны, составившая $v = 0.11$ м/с.

Ключевые слова: суперконтинуум, фемтосекундное возбуждение, вода, льдинка, флуоресценция эозина, абляционные наночастицы серебра, поверхностные плазмоны, двухфотонное возбуждение, тепловая оптическая нелинейность, градиент температуры, тепловая волна, скорость распространения волны

Для цитирования: Мыслицкая Н. А., Цибульникова А. В., Самусев И. Г., Слежкин В. А., Брюханов В. В. Динамика тепловой волны в сферической замороженной капле воды с молекулами эозина при фемтосекундном возбуждении суперконтинуума. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 260–272. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3437>

For citation: Myslitskaya N. A., Tcibulnikova A. V., Samusev I. G., Slezhkin V. A., Bryukhanov V. V. Heat wave dynamics in frozen water droplets with eosin molecules under the femtosecond excitation of a supercontinuum. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 260–272. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3437>

✉ Мыслицкая Наталья Александровна, e-mail: myslitskaya@gmail.com

© Мыслицкая Н. А., Цибульникова А. В., Самусев И. Г., Слежкин В. А., Брюханов В. В., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Впервые о явлении генерации белого света в диапазоне $0.4\div 3.0$ мкм с формированием суперконтинуума (СК) с очень широким спектром (низкой временной когерентностью) при фемтосекундном лазерном воздействии с интенсивностью примерно 1 ГВт/см^2 было сообщено в 1970 г. в работе Алфано и Шапиро [1].

Пространственно-временная высокоинтенсивная локализация оптической энергии сопровождается нелинейной поляризацией среды и генерацией плазменных филаментов с формированием СК. В научной литературе к настоящему времени опубликован значительный экспериментальный и теоретический материал по спектрально-энергетическим проблемам распространения высокоинтенсивного электромагнитного поля в различных средах [2–9].

При самофокусировке лазерного излучения с генерацией СК (в диапазоне длин волн 400–1500 нм) в различных средах наибольший интерес представляют исследования в конденсированных средах с наночастицами серебра (НЧС), в которых возникают изменения нелинейного коэффициента показателя преломления, обусловленные тепловыми эффектами [10–12]. Возникновение при самофокусировке трека лазерного импульса сопровождается нагревом среды и вспышкой белого света с добавкой Δn к показателю преломления вследствие нагрева среды, причем производная по температуре dn/dT может быть как положительной, так и отрицательной, следовательно, может наблюдаться как нелинейная самофокусировка, так и дефокусировка [13, 14].

В настоящей работе рассматриваются тепловые процессы в водяных каплях – жидких и замороженных – с молекулами эозина и НЧС в момент генерации СК при фемтосекундном лазерном воздействии на среду. Во льду большая часть (80–90 %) нелинейного показателя преломления связана с электронной поляризацией в оптическом эффекте Керра, однако тепловая нелинейность, в особенности при импульсном фемтосекундном лазерном воздействии, существенна только для наносекундных и более длинных импульсов [15].

Вместе с тем, тепловая нелинейность представляет собой существенно нелокальный эффект из-за процессов теплопроводности, которые протекают не только в объеме распространения СК, где происходит поглощение излучения, но и в соседних областях.

В связи с этим настоящая работа посвящена исследованию кинетики тепловых процессов в канале СК при его генерации в льдинке с эозином и наночастицами абляционно-го серебра.

2. Экспериментальная часть

В работе изучали виспячие водяные капли на стальной игле с эозином и НЧС. Используемые в работе НЧС со средним радиусом 36 нм были получены методом фемтосекундной лазерной абляции химически чистого серебра в бидистиллированной воде. Диаметр капель составлял 1.92 мм, что оценивалось с помощью микроскопа Olympus VX43 с видеокамерой. Охлаждение капли от комнатной температуры до -17 °С осуществляли путем обдува ее газообразным азотом, полученным при нагревании жидкого азота в криостате с помощью термоэлемента. Температуру измеряли хромель-копелевой термопарой с проводами, расположенными внутри микрошприца, на котором вывешивали каплю. Спектрально-энергетические процессы регистрировали с помощью оптической линейки (ООО «ЛОМО ФОТОНИКА» на основе ПЗС-линейки Toshiba TCD-1304) с временным разрешением 0.2 мс и спектральным разрешением 2 нм,

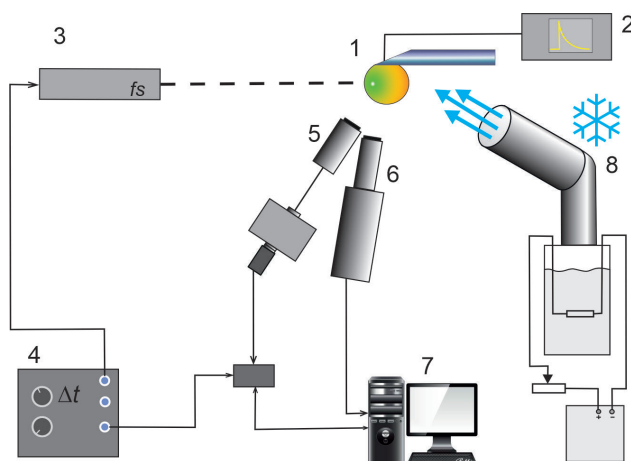


Рис. 1. Схема основных элементов лазерной установки: 1 – держатель капли с термопарой; 2 – осциллограф, подключенный к термопаре; 3 – фемтосекундный лазерный комплекс Avesta TETA-25 на кристалле иттербия; 4 – двухканальный генератор импульсов Г5-56; 5 – монохроматор с оптической линейкой и телескопом; 6 – высокоскоростная видеокамера MotionPro X4 (фирма REDLAKE); 7 – компьютер со специализированной программой обработки сигналов; 8 – генератор газообразного азота

а также скоростной видеокамеры MotionPro X4 (REDLAKE). Исследование генерации свечения СК водных растворов проводили на фемтосекундном лазерном комплексе Avesta TETA-25 с иттербиевым кристаллом (параметры импульса: длительность $\tau = 280$ фс, энергия $W = 150$ мкДж, длина волны $\lambda = 1030$ нм, частота повторения импульсов $\nu = 25$ кГц, длительность одного цуга импульсов $t_{tr} = 0.2$ с).

Капли растворов с молекулами эозина и НЧС замораживали до температуры $T = -17$ °С, а затем образовавшиеся льдинки возбуждали цугом фемтосекундных импульсов и регистрировали спектры свечения СК.

С целью получения СК производили оптическое сжатие излучения кварцевой линзой с фокусным расстоянием $f = 50$ мм, в результате чего в водяной капле происходило образование филаментов внутри канала свечения СК с диаметром менее 100 мкм. Плотность мощности излучения импульса составляла величину порядка $6.8 \cdot 10^{16}$ Вт/м². Возбуждение свечения всегда осуществляли цугом фемтоимпульсов с периодом следования 40 мкс и суммарной длительностью цуга $t_{tr} = 0.2$ с (всего $5 \cdot 10^5$ импульсов в цуге).

3. Результаты и обсуждение

Изучение энергетических процессов при генерации СК в конденсированных средах в основном направлено на изучение жидких водных растворов [4, 7] в зависимости от температуры, наличия наночастиц металлов и других веществ. В нашей работе представляло интерес провести сравнительное исследование нелинейных процессов (оптических, тепловых) при генерации

СК в растворах эозина с НЧС при температурах вблизи нуля и в замороженных растворах. Поскольку молекулы красителей обладают высоким квантовым выходом, который можно специально усиливать с помощью плазмонных процессов в присутствии наночастиц благородных металлов (серебро, золото), поэтому при постоянных концентрациях ингредиентов их можно использовать как метод изучения процессов СК в водных растворах, а также в замороженных растворах.

В первой серии экспериментов были проведены исследования генерации СК при фемтосекундном лазерном воздействии на водные растворы эозина с концентрацией $C_e = 2 \cdot 10^{-4}$ М в присутствии НЧС с концентрацией $C_{Ag} \approx 10^{-12}$ М при низкой температуре. Мощность возбуждения водных растворов с НЧС и молекулами красителя составляла величину порядка < 1.0 МВт без сжатия, а пиковая мощность импульса значительно превышала пороговую мощность самофокусировки в чистой дистиллированной воде, равную $P_c = 0.63$ МВт [16] ($P_c = c\lambda^2 / (32\pi^2 n_2)$, где n_2 – нелинейный показатель преломления), что позволяло получать свечение СК при самофокусировке излучения с плотностью мощности порядка $6.8 \cdot 10^{16}$ Вт/м² [17]. Молекулы эозина и НЧС в водный раствор были добавлены с целью воздействия плазмонного эффекта на процессы свечения флуоресценции раствора при генерации СК [18].

На рис. 2а представлен один из видеокадров водяной капли с выдержкой $t_{exp} = 0.002$ с при температуре $T = +2.0$ °С.

Свечение капли длится в течение возбуждающего лазерного цуга $t_{tr} = 0.2$ с. В результа-

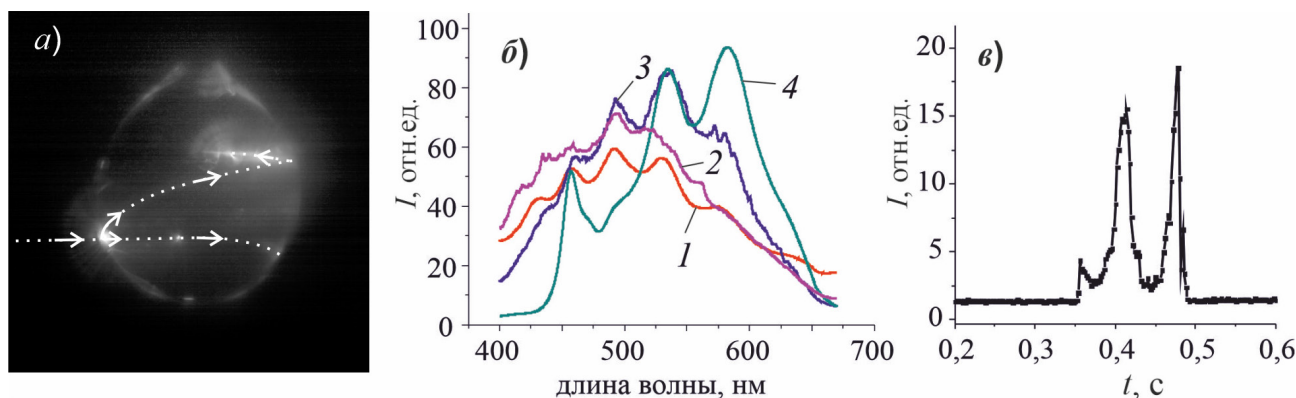


Рис. 2. Видеокадр водяной капли с эозином и НЧС (а). Стрелками показано распространение лазерного излучения после входа в каплю. Спектры (б) СК с огибающей кривой с фазовой модуляцией сигнала излучения в водяной капле при температуре $T = 2.0$ °С: 1 и 2 – водяные капли чистой воды при разной мощности возбуждения; 3 и 4 – водяные капли с эозином без НЧС и в присутствии НЧС соответственно. Изменение (в) интегральной интенсивности свечения СК капли с эозином и НЧС за время цуга излучения $t = 0.2$ с

те фокусировки линзой лазерного излучения ($\lambda = 1030$ нм), падающего на поверхность капли, возникало яркое светящееся пятно белого цвета размером < 100 мкм. Генерация свечения СК в этой точке обусловлена изменением коэффициента преломления на сферической поверхности капли при переходе воздух–вода. На фоне «силуэта» водяной сферической капли видны яркие филаменты свечения СК в разных областях капли. При вхождении луча в воду (указано стрелкой) регистрируется выброс паров воды в виде тумана. В верхней части капли пятна СК на входе проявляется трек преломленного луча (показано стрелкой), который по дуге «уходит» в верхнюю часть капли, где возникает филамент СК. По законам преломления луч отражается на внутренней границе вода–воздух и возникает генерация филамента СК с проблесками плазменных филаментов. В нижней части входного пятна СК лазерный луч остается горизонтальным, является продолжением возбуждающего луча (стрелка горизонтальная). В этом направлении по стрелке на некотором расстоянии от пятна СК регистрируется яркая светящаяся точка внутри капли, и далее луч искривляется и выходит из капли без генерации СК.

Можно рассмотреть два физических нелинейных процесса при распространении лазерного излучения в холодной капле при $T = +2.0$ °С. Во-первых, есть часть входящего в каплю лазерного излучения, которая распространяется по законам линейной оптики по криволинейному треку (верхний луч на рис. 2а). Вместе с тем, мощность этого излучения уменьшилась и СК не регистрируется. Однако при переходе в точке преломления луча вода–воздух возникает дополнительная самофокусировка излучения и происходит генерация СК, которая быстро затухает, не доходя до центра капли. Во-вторых, вторая часть входящего излучения на нижней части пятна свечения СК (на рисунке нижняя часть), где в водяной среде возникает нелинейная самофокусировка инфракрасного излучения в некоторой точке на треке луча, где возникает свечение флуоресценции эозина ($\lambda = 532$ нм) при двухфотонном возбуждении. Ниже этот вопрос будет дополнительно обсужден при исследовании процессов генерации СК в замороженной капле. Следует отметить, что при комнатной температуре в водяной капле таких процессов раздвоения луча не наблюдалось, а лишь появлялись хаотические тонкие филаменты плазменного искрового свечения и керровской нелинейной поляризации (см. статью [17]).

Таким образом, в охлажденной водяной капле вблизи температуры замерзания возникают различные нелинейные процессы преломления света и двухфотонного возбуждения процессов флуоресценции эозина с НЧС с филаментацией СК при переходе излучения в другую среду.

Известно, что филаменты СК лазерного излучения высокой интенсивности являются источниками широкополосного оптического излучения с максимумом на длине волны излучения. Поскольку в работе исследовались процессы генерации в водяных растворах с молекулами эозина и НЧС при интенсивном лазерном воздействии, представляло интерес получить сведения о спектральном составе СК при низкой температуре воды $T = +2.0$ °С.

На рис. 2б представлены мгновенные спектры свечения СК в каплях чистой бидистиллированной воды при низкой температуре с уширением за счет фазовой модуляции излучения (рис. 2б, кривые 1 и 2), а также спектры СК с максимумами свечения в воде с молекулами эозина без НЧС (рис. 2б, кривая 3) и с НЧС (рис. 2б, кривая 4).

Возникновение фазовой модуляции в канале излучения со спектральным уширением СК будет сопровождаться спектральным излучением составляющих элементов в образцах разной физической природы. При анализе спектров генерации СК необходимо заметить, что самофокусировка сопровождается неконтролируемым изменением интенсивности фазы лазерного импульса, что приводит к сложной пространственной динамике лазерного луча, которая дополнительно осложняется флуктуацией излучения лазера [2]. Следовательно, в спектре будут наблюдаться хаотические изменения интенсивности свечения СК по фронту огибающей свечения СК. Таким образом, при регистрации спектров СК в диапазоне длин волн 400–700 нм на каждом кадре с выдержкой $t_{\text{exp}} = 0.002$ с будет проявляться набор спектральных полос поглощения-излучения компонентов в канале СК. Так, исследуя особенности спектрального распределения максимумов свечения СК, можно выявить спектры СК чистой воды (рис. 2б, кривые 1 и 2). Полученные спектры хорошо известны, поскольку имеют эталонную научную ценность [4].

При наличии в растворе молекул эозина и НЧС происходит генерация свечения СК с возбуждением поверхностных локализованных плазмонов в НЧС, характеризуемое спектром рассеяния-излучения в диапазоне длин волн 420–460 нм (рис. 2б, кривая 3) [8, 18, 19]. На рис. 2б,

кривая 4, представлен спектр СК раствора эозина с НЧС. На этом спектре видно одновременное возбуждение усиленной флуоресценции молекул эозина в канале СК капли воды под влиянием плазмонов с максимумами на длинах волн 530 и 580 нм (рис. 2б, кривая 4), одновременно представлен спектр рассеяния-излучения НЧС в диапазоне длин волн 420–460 нм [20].

Таким образом, мгновенные спектры свечения СК растворов эозина с НЧС вблизи температуры замерзания ($T = +2.0\text{ }^\circ\text{C}$) отражают процессы генерации СК чистой воды и спектры СК двухфотонного возбуждения флуоресценции молекул эозина при плазмонном усилении флуоресценции под влиянием НЧС в растворе.

Следует заметить, что при изучении спектральных особенностей сверхкоротких импульсов в конденсированной среде, авторы в работе [21] показали, что спектральная динамика поддается моделированию. При этом моделирование возможно только для процессов генерации СК только при ультракоротких фемтосекундных лазерных импульсах из-за их сильной нелинейности, а также при образовании солитонов [22]. Поэтому при более длительных фемтосекундных возбуждениях СК можно исследовать только спектрально-временную эволюцию огибающей спектра излучения фемтосекундного импульса [2].

Совершенно по-иному происходят процессы генерации свечения СК в замороженных каплях с молекулами эозина ($C_e = 2 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) и НЧС ($C_{Ag} \approx 10^{-12}\text{ M}$). На рис. 3а представлены видеокadres свечения СК льдинки (кадры записывались каждые $t_{exp} = 0.002\text{ c}$) за время полного затухания СК в период текущего лабораторного времени от 0.302 с до 0.322 с от начала съемки ($t_{sc} = 0.02\text{ c}$).

Рассмотрим оптические процессы преобразования энергии в льдинке при фемтосекундном лазерном возбуждении. Выше было показано, что канал свечения СК разбивается на отдельные светящиеся элементы (пиксели). Рассмотрим изменение интенсивности пикселей свечения СК вдоль канала излучения (площадь поперечного сечения которого равна $7.85 \cdot 10^{-9}\text{ m}^2$) по диаметру льдинки от времени и от координаты. Кроме того, определим закон уменьшения интегральной интенсивности пикселей (интенсивность сечения пикселей) в канале СК.

На рис. 4а представлены выборочно 6 профилей интенсивности свечения СК льдинки в разные моменты времени существования СК полной длительностью $t_{sc} = 0.02\text{ c}$ от зарождения до полного затухания. Полное время воздействия цуга лазерного излучения на льдинку составляет при этом $t_{tr} = 0.2\text{ c}$.

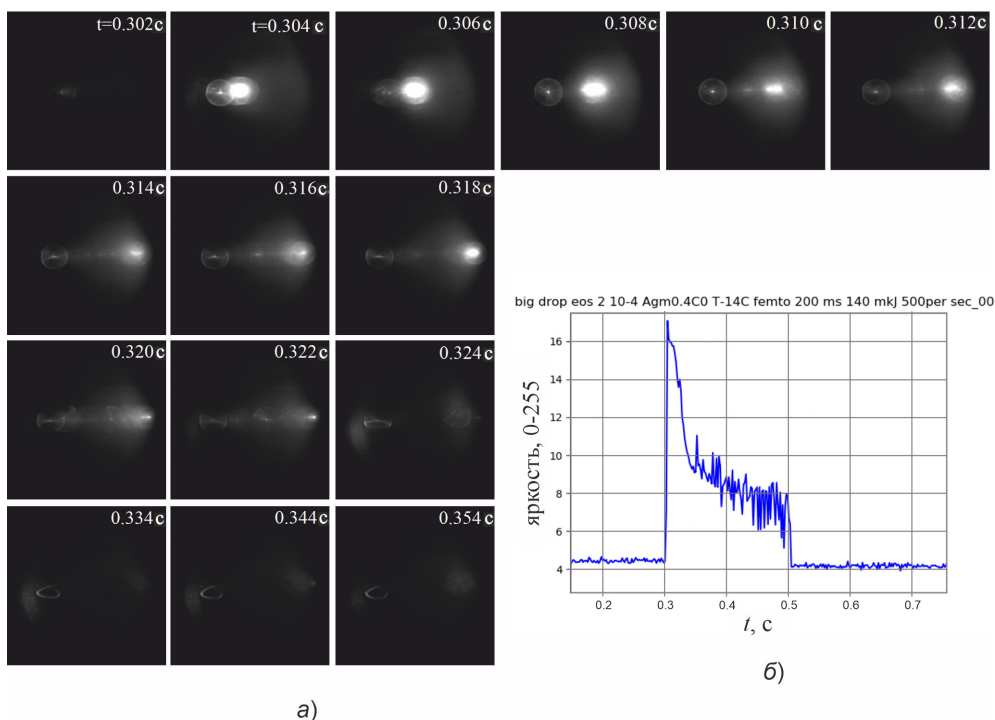


Рис. 3. Видеокadres (а) свечения СК замороженной сферической капли при температуре $-17\text{ }^\circ\text{C}$ с молекулами эозина и НЧС вдоль диаметра льдинки с указанием момента времени съемки. Кинетическая кривая изменения интенсивности свечения СК (б)

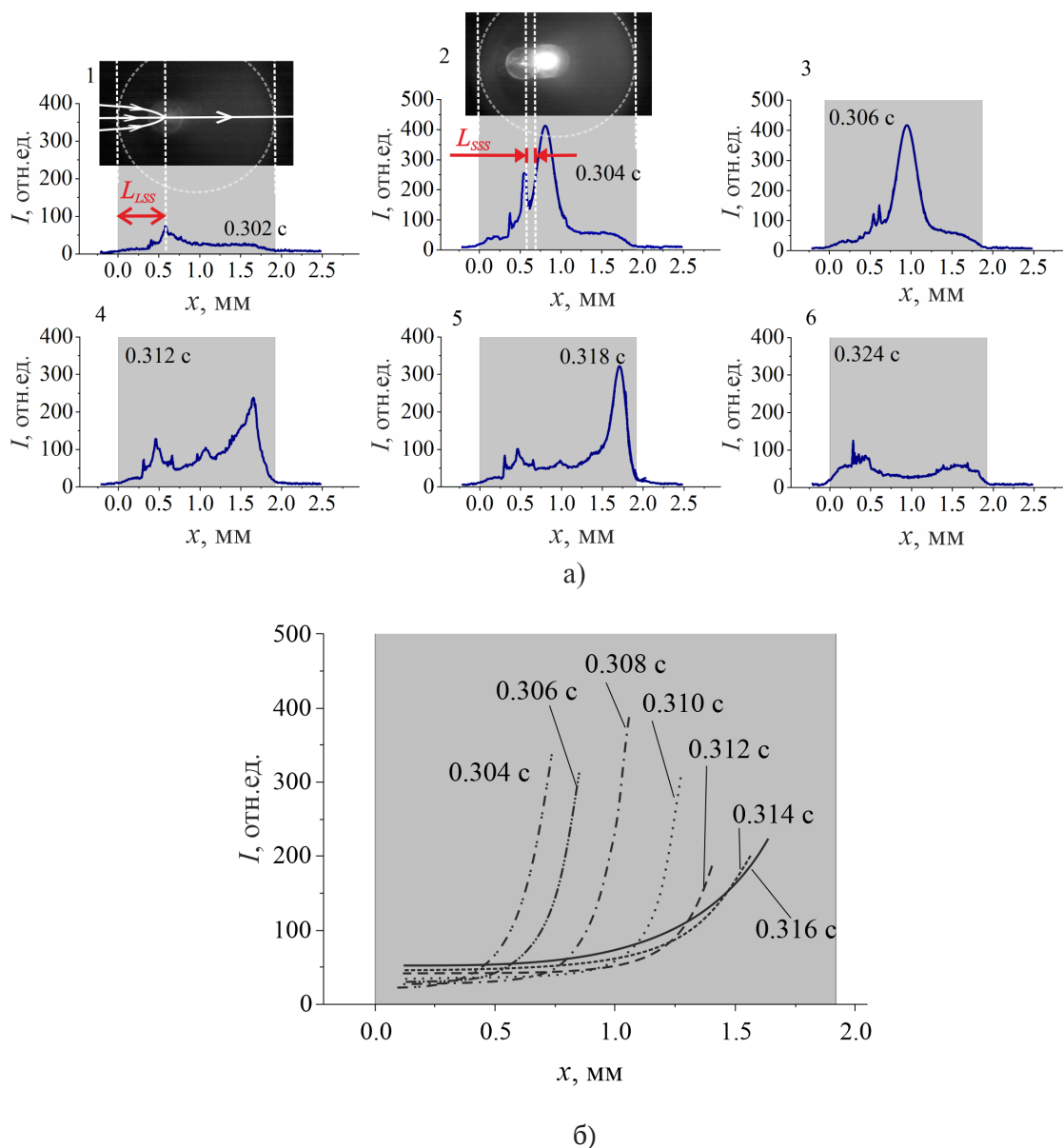


Рис. 4. Профили (а) интенсивности свечения СК вдоль диаметра льдинки с временным шагом $\Delta t = 0.002$ с (для кадров с рис. 3а). На первом профиле (1) представлена оптическая длина L_{LSS} крупномасштабной фокусировки излучения лазера, входящего в льдинку. На профиле (2) интенсивности свечения СК указано расстояние мелкомасштабной фокусировки L_{SS} . Кинетика затухания (б) фронтов свечения СК по координате вдоль диаметра льдинки

Было установлено, что максимумы профилей интенсивности свечения СК сначала (покадрово) резко увеличиваются, а затем начинают уменьшаться, при этом перемещаясь вдоль диаметра льдинки до полного исчезновения за время 0.02 с. Были рассчитаны площади профилей пикселей, пропорциональные интенсивности СК, без учета фонового рассеяния света. Рассмотрим особенности зарегистрированных интенсивностей пикселей СК.

На первом кадре (рис. 4а, профиль (1), момент времени $t_1 = 0.302$ с) зарегистрировано появление первого пикселя в канале свечения СК. Можно заметить, что первый пиксель (1) появляется не на нулевой координате $x_0 = 0.0$ мм, а смещен на некоторое расстояние вглубь капли. Появление первого пикселя СК, очевидно, обусловлено самофокусировкой фемтосекундного лазерного луча на расстоянии L_{LSS} при переходе из воздушной среды в льдинку с последующей

керровской нелинейной поляризацией среды и многофотонными процессами [2, 7]. Действительно, после входа лазерного излучения из воздуха в льдинку, происходит нелинейная самофокусировка излучения лазера во льду с образованием пикселя свечения СК. На рис. 4а для профиля (1) изображена оптическая схема фокусировки лазерного луча на сферической поверхности льдинки в виде пятна с линейными размерами < 100 мкм, подобно тому, как и на поверхности охлажденной капли на рис. 2 с добавочным изображением второй светящейся точки СК в объеме водяной капли. Представленная оптическая схема (1) самофокусировки в объеме льдинки на рис. 4а указывает траекторию луча в льдинке после преломления во льду в точке на оптической оси льдинки.

Возникновение начального пикселя свечения СК связано с преломлением лазерного импульса на поверхности льдинки и его фокусированием, которое определяется величиной нелинейного коэффициента преломления света внутри льда:

$$n^* = n_0 + n_2 I_L(t), \tag{1}$$

где n_0 – линейный табличный коэффициент преломления льда, $n_0 = 1.32$; n_2 – нелинейный коэффициент преломления, $n_2 = 4.1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{Вт}$ [23]; $I_L(t)$ – плотность мощности излучения, падающего на поверхность льдинки в результате сжатия лазерного импульса после фокусирующей линзы в воздухе (см. методику). Используя математическую модель работ [4, 24], оценим величину фокусного расстояния при так называемой макромасштабной критической самофокусировке фемтосекундного излучения лазера после нелинейного преломления излучения во льду по формуле:

$$L_{LSS} = \frac{0.367kr^2}{\left\{ \left[\sqrt{\frac{P_0}{P_{cr}}} - 0.852 \right]^2 - 0.0219 \right\}^{1/2}} \tag{2}$$

где L_{LSS} – расстояние самофокусировки на главной оптической оси; P_0 – мощность излучения; $r = 50 \text{ мкм}$ – радиус пучка; P_{cr} – критическая мощность самофокусировки. Пиковая энергия в воде [4] для энергии лазерного импульса с $\lambda = 1032 \text{ нм}$ равна $W = 150 \text{ мкДж}$, длительность импульса $\tau = 280 \text{ фс}$, тогда пиковая мощность излучения:

$$P_0 = \frac{E}{\tau} = 536 \text{ МВт}. \tag{3}$$

Критическую мощность излучения находим по Кандидову [4]:

$$P_{cr} = R_{cr} \frac{\lambda^2}{8\pi n_0 n_2} = 2.96 \text{ МВт}. \tag{4}$$

Тогда расстояние самофокусировки излучения и образования во льду фокуса первого пикселя $L_{LSS} = 0.44 \text{ мм}$

Рассматривая профиль свечения СК (рис. 4а, профиль (1)), можно заметить, что расстояние до фокуса L_{LSS} от поверхности льдинки совпадает с расстоянием макромасштабной самофокусировки [23, 24] лазерного излучения во льду, которое находится примерно на расстоянии $0.44 \div 0.55 \text{ мм}$ от поверхности капли и совпадает с действительным положением первого светящегося пикселя. Таким образом, совпадение экспериментальных значений с параметрами моделирования нелинейных процессов самофокусировки правильно отражает физические явления при генерации СК в сферической льдинке.

Рассматривая покадрово все пиксели за время генерации и затухания СК $t_{sc} = 0.02 \text{ с}$, можно заметить, что первый пиксель (1) остается неподвижным на расстоянии $0.44 \div 0.55 \text{ мм}$ от поверхности льдинки в течение всего времени существования СК. Ранее в работе [17] было проведено исследование генерации СК при низкой температуре с НЧ серебра в воде и показано, что максимум свечения СК движется в среде со скоростью тепловой волны. В настоящем исследовании было установлено, что при фемтосекундном возбуждении СК льда с молекулами эозина (см. методику) сначала возникает свечение одного первого неподвижного пикселя СК в точке самофокусировки L_{LSS} . При этом на всех профилях (1–6) координата первого пикселя СК не смещается и интенсивность этого пикселя практически не меняется.

Было предположено, что причиной существования неподвижного пикселя свечения СК в первом кадре является свечение флуоресценции молекул эозина после воздействия на льдинку цуга высокоинтенсивных импульсов фемтосекундного лазера. Поскольку излучение лазера (кристалл иттербия) происходит на длине волны $\lambda = 1030 \text{ нм}$, то возбуждение молекулярной флуоресценции молекул эозина ($\lambda_{ex} = 570 \text{ нм}$) могло произойти только при двухфотонном возбуждении красителя. Таким образом, при нелинейной самофокусировке цуга лазерных импульсов внутри льдинки происходит генерация двухфотонной флуоресценции молекул эозина с

постоянной интенсивностью свечения. Поскольку время жизни флуоресценции молекул эозина составляет ~ 5 нс, то свечение флуоресценции остается квазинепрерывным под влиянием цуга фемтосекундных лазерных импульсов.

На рис. 4а, профиль (2) изображен профиль свечения СК льдинки, полученный при анализе следующего видеокadra, который состоит уже из двух максимумов свечения СК: сложный по форме пиксель с меньшей интенсивностью на координате 0.4–0.5 мм, который виден еще на предыдущем профиле, и за ним возникает второй на координате ~ 0.66 мм. Меньший по интенсивности пиксель был отождествлен как максимум свечения флуоресценции эозина при двухквантовом фемтосекундном лазерном возбуждении красителя. Второй, больший максимум на профиле (2), указывает на нелинейное нарастание скорости возмущений амплитуды свечения СК, в пределах которого возможен рост мелкомасштабных возмущений показателя преломления [25]. Рассматривая развитие интенсивности внутри второго профиля (2) в точках с координатами вдоль лазерного канала СК $x = 0.4 \div 0.5$ мм и $x = \sim 0.66$ мм, можно по формулам [23–25] оценить координатное смещение нарастания мелкомасштабной самофокусировки излучения в СК:

$$\frac{L_{LSS}}{L_{SSS}} \approx \sqrt{\frac{P_0}{P_{cr}}}, \quad (5)$$

где P_0/P_{cr} – отношение мощностей полной и критической, вычисленных по формулам (3–4); L_{LSS}/L_{SSS} – отношение длин крупномасштабной и мелкомасштабной самофокусировки. В этом случае $L_{SSS} \sim 0.033$ мм – связана с нарастанием амплитуды нелинейной самофокусировки при изменении показателя преломления. Из анализа графиков (рис. 4а) можно оценить, что экспериментальное значение мелкомасштабной самофокусировки составляет $L_{SSS} \sim 0.1$ мм, что в ~ 3 раза больше вычисленного значения нарастания интенсивности СК. Необходимо заметить, что нарастание интенсивности происходит по сложной зависимости, что указывает на нелинейные процессы преобразования энергии в льдинке при генерации СК. Так, например, на рис. 4б представлены кинетические кривые нарастания интенсивности переднего фронта свечения СК льдинки, рассчитанные по экспоненциальному закону, в различных координатах льдинки от времени покадровой регистрации. Можно заметить (рис. 4б), что покадровая кинетика затухания свечения СК льдинки замедляется и проявляется «затяжка» времени затухания свечения СК после окончания процесса. Можно предположить, что изменение скорости затухания СК во льду происходит в результате нагревания льдинки, что вызывает соответствующее изменение показателя преломления. Возникающая тепловая нелинейность, как известно [26], представляет собой существенно нелокальный эффект, а именно: из-за переноса теплоты температура изменяется не только в объеме, где происходит поглощение лазерного излучения, но и в соседних областях [27–29].

Таким образом, исследованные оптические нелинейные процессы кинетики покадрового затухания свечения СК образцов льдинки показывают значительное влияние тепловых процессов при фокусировке и дефокусировке излучения внутри канала генерации СК. Известно, что дефокусировка бывает в жидкостях или твердых телах при тепловой нелинейности – уменьшение показателя преломления, что в этом случае обусловлено нагреванием среды под действием лазерного излучения. Так, за время ~ 40 мкс до появления следующего импульса в цуге происходит диссипация энергии СК в виде радиальной передачи тепловой энергии из объема лазерного канала в результате распада нелинейной керровской поляризации ($\tau \sim 10^{-15}$ с). За время экспозиции каждого кадра на каплю действует цуг лазерного излучения из 50 импульсов, при этом в канале возбуждения и около него возрастает температура и изменяется показатель преломления. Далее, через время $t_{sc} = 0.02$ с свечение СК деградирует по указанным причинам и после исчезновения в льдинке свечения СК наблюдается слабо затухающее рассеянное свечение льда с практически не изменяющейся интенсивностью.

Представляло интерес оценить величину термодинамической температуры в пространственно-временных координатах канала СК, в которых происходит полная деградация когерентного излучения суперконтинуума. С этой целью в работе были измерены покадрово площади всех зарегистрированных пикселей свечения СК исследованных образцов льдинок в единицах интегральной интенсивности свечения пикселей.

На рис. 5 показан график изменения интегральной интенсивности свечения пикселей СК за полное время $t_{sc} = 0.02$ с существования СК с аппроксимацией экспоненциальной функцией

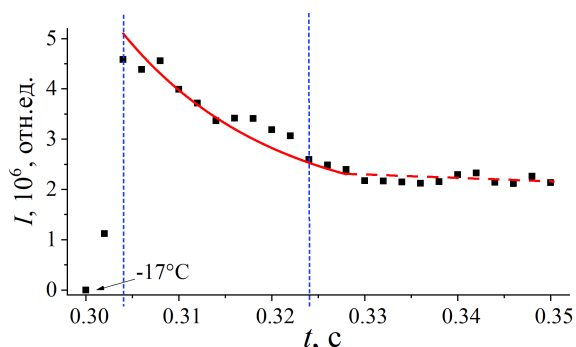


Рис. 5. График затухания интегральной интенсивности свечения пикселей суперконтинуума льдинки с молекулами эозина ($C = 2 \cdot 10^{-4}$ М) и НЧ серебра ($C_{\text{Ag}} \approx 10^{-12}$ М) при начальной температуре -17°C . На временной шкале штриховыми линиями указан диапазон генерации свечения суперконтинуума

$$I(t) = I_0 + A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t - t_1}{t_0}\right), \quad (6)$$

где I_0 — интегральная интенсивность после затухания филамента СК, фоновый уровень; A_1 — максимальное увеличение интенсивности СК относительно фонового уровня I_0 в момент времени t_1 — начала генерации СК; t_0 — среднее время затухания СК льдинки после возбуждения.

При исследовании интенсивности свечения СК в канале вдоль диаметра льдинки в различное время регистрации было установлено (рис. 5), что сначала интенсивность пикселей СК быстро возрастает, достигая некоторого максимума, и далее экспоненциально затухает согласно формуле (6). Резкое возрастание генерации СК указывает на образование второго пикселя свечения (рис. 4а, профиль (2)), и достигает максимума в точке с координатой примерно 1.0 мм, где возникает нелинейная керровская поляризация [2] (в точке фокусировки лазерного излучения). После этого интенсивности последующих пикселей генерации СК со временем уменьшаются и смещаются вдоль координаты канала свечения СК. Средняя скорость смещения максимумов свечения пикселей СК вдоль диаметра льдинки составляет: $v_1 = 1.92 \text{ мм}/0.018 \text{ с} = 106.6 \text{ мм}/\text{с} \approx 0.11 \text{ м}/\text{с}$.

Следует заметить, что наблюдаемый на рис. 5 разброс интегральных значений интенсивности пикселей процесса генерации СК, которые представляют собой световодный канал со сверхшироким спектром, является стохастическим из-за модуляционной неустойчивости в среде с керровской кубической нелинейностью [2, 3]. При этом возможные физические процессы, приво-

дящие к уменьшению интенсивности свечения СК, происходят в результате процессов рассеяния энергии, полученной при поглощении излучения в нелинейной среде (электрон-фононное, разрушение анизотропии среды в световом поле и др.) и рассеяния энергии с генерацией тепловой волны в пределах канала СК.

Таким образом, возникающий оптический нагрев льда в результате генерации СК может вызывать тепловые процессы в канале свечения СК, скорость распространения которых будет определяться градиентом температуры и значениями коэффициентов температуропроводности среды. Как показано выше (формула (6)), затухание интегральной интенсивности генерации СК в льдинке описывается экспоненциальной зависимостью, одновременно с этим так же будут развиваться тепловые процессы по известным законам генерации и передачи тепла при лазерном воздействии [30–32]:

$$C_{(v)} \frac{\partial T}{\partial t} - a \Delta T = \delta \cdot I_L(r) \quad (7)$$

T — термодинамическая температура; $C_{(v)} = 1.812 \cdot 10^6 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$ — средняя удельная теплоемкость льда при -17°C ; t — длительность воздействия излучения; a — температуропроводность; δ — коэффициент поглощения льда на длине волны лазерного излучения ($\delta = 10 \text{ м}^{-1}$ [33]); $I_L(r)$ — интенсивность излучения лазера в пучке радиусом r . При импульсном фемтосекундном лазерном воздействии на льдинку можно пренебречь температуропроводностью a , а соответственно и вторым слагаемым в уравнении (7), и рассчитывать мгновенную температуру при генерации СК за короткий промежуток времени [21, 23, 34]. При этом все градиенты температуры между молекулами и НЧС за время регистрации свечения одного пикселя СК ($t_{\text{exp}} = 0.002 \text{ с}$) будут нивелированы из-за быстрого переноса энергии. Можно также пренебречь теплоемкостью и массой молекул эозина и НЧС в генерируемом СК.

Рассчитаем увеличение температуры на оси льдинки за все время воздействия цуга электромагнитного импульса лазера из уравнения, считая, что за это время установилось стационарное температурное поле [23]:

$$\Delta T_{\text{fin}} = \frac{\delta I r^2}{\kappa}, \quad (8)$$

где δ — коэффициент поглощения льда на длине волны излучения лазера, $\langle I \rangle = Wv/S = 4.78 \cdot 10^8 \text{ Вт}/\text{м}^2$ — средняя плотность мощности излучения за

время действия цуга, S – площадь сечения лазерного пучка $S = \pi r^2$, $\kappa = 2.34$ Вт/(м·К) – коэффициент теплопроводности льда. Получим, что $\Delta T_{fin} = 5.1$ К, т. е. температура на оси капли увеличилась до -11.9 °С.

Используя данные об экспоненциальной зависимости затухания свечения СК на рис. 5, считая, что интенсивность свечения пропорциональна температуре, и учитывая полученные данные о том, что начальная температура равна -17 °С, а температура насыщения -11.9 °С, можно оценить первоначальное резкое увеличение температуры в канале за время 0.002 с, когда температура достигла максимального значения, а более инерционные процессы теплопроводности еще не проявили себя. Максимальному значению интенсивности на графике соответствует температура -6.0 °С.

Сделаем также оценку температуры для момента максимальной интенсивности пикселя свечения СК на координате льдинки $x \sim 0.8$ мм от поверхности, учитывая, что нагрев идет за счет линейного поглощения энергии излучения 50-ти импульсов лазера в цуге за время $t_{exp} = 0.002$ с. Учитывая, что расстояние, на которое распространяется нагрев за счет теплопередачи можно оценить как $l = (a \cdot t_{exp})^{1/2} \approx 51$ мкм [35], то в канале радиусом $r + l$ среднее увеличение температуры будет равно:

$$\Delta T_{ch} = \frac{(1 - \exp(-\delta 2R)) W v t_{exp}}{C_{(v)} \pi (r + l)^2 2R} \approx 1.3 \text{ °С,}$$

но следует учитывать неравномерное распределение тепла в этом объеме.

Также можно оценить среднее конечное приращение температуры во всем объеме нагретого льда после распада СК за время $t_{sc} = 0.02$ с, которое оказалось равным всего лишь $\Delta T = 0.2$ °С, поэтому в таких задачах необходимо учитывать, что температурное поле в объеме капли распределено неравномерно. За указанное время произошло полное исчезновение свечения СК льдинки в результате сложных физических процессов рассеяния энергии: распад нелинейной поляризации, рассеяние оптической и тепловой энергии и пр. Одним из индикаторов необратимого рассеяния энергии в СК льдинки была регистрация появления рассеянного свечения льдинки в целом, что может быть обусловлено тепловым нагревом льда без видимого расплавления после воздействия цугом импульсов длительностью $t_{tr} = 0.2$ с.

Таким образом, после первого импульса и фокусировки лазерного луча в результате до-

полнительного преломления на сферической поверхности замороженной капли воды с молекулами эозина и НЧС возникает усиление СК с максимальной интенсивностью. За время существования свечения СК льда ($t_{sc} = 0.02$ с) происходит нагревание льдинки в лазерном канале от -17 до -11.9 °С.

Появление градиента температуры в лазерном канале с молекулами эозина и НЧС после фемтосекундного лазерного фотовозбуждения среды позволяет смоделировать процессы генерации тепловой волны в нелинейной среде, а именно, рассчитать скорость распространения тепловой волны согласно уравнению [30]:

$$v = \sqrt{\frac{\kappa}{C_{(v)} \tau_r}}, \quad (9)$$

где v – скорость распространения тепловой волны; $\kappa = 2.34$ Вт/(м·К) – теплопроводность льда при -17 °С; $C_{(v)} = C\gamma$ – объемная теплоемкость льда, где $C = 1.972 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К) – удельная теплоемкость льда; $\gamma = 919$ кг/м³ – плотность льда; $\tau_r = 1 \cdot 10^{-5}$ с – время диэлектрической релаксации льда [36]. Вычисления показывают, что $v \approx 0.359$ м/с.

Таким образом, до полного распада СК в нагретом лазером льду с эозином и НЧС происходит генерация тепловой волны со скоростью $v = 0.11$ м/с, значение которой практически совпадает с теоретическим значением скорости процесса распространения тепловой волны во льду.

4. Выводы

В работе изучены оптические нелинейные процессы в водяной и замерзшей капле – льдинке с молекулами эозина и НЧС в момент генерации суперконтинуума (СК) при фемтосекундном лазерном воздействии на среду. В результате было установлено следующее:

1. Под воздействием цуга (длительность $t_{tr} = 0.2$ с) фемтосекундных импульсов при плотности мощности порядка $6.8 \cdot 10^{16}$ Вт/м² ($\lambda = 1030$ нм) на сферическую водяную каплю с температурой $+2.0$ °С, содержащей эозин и НЧС, наблюдался спектр когерентного излучения СК с фазовой модуляцией и спектром плазмонов НЧС в области длин волн 420 – 460 нм. Генерация поверхностных плазмонов на НЧС капли приводило к усилению интенсивности двухфотонной флуоресценции молекул эозина в филаментах свечения СК.

2. Воздействие цуга лазерного излучения на льдинку с эозином и НЧС при -17 °С приводило

к его самофокусировке после перехода через границу воздух-лед и генерированию когерентного белого свечения СК. С помощью высокоскоростной видеокамеры регистрировались пиксели покадрового свечения СК льдинки с временным шагом $t_{\text{exp}} = 0.002$ с до полного затухания свечения СК за время $t_{\text{sc}} = 0.02$ с. После этого наблюдалось только затухающее рассеянное свечение льдинки без СК за время $t_{\text{tr}} = 0.2$ с.

3. При анализе геометрии самофокусировки свечения первых пикселей СК были определены расстояние нелинейной крупномасштабной самофокусировки $L_{\text{LSS}} \sim 0.44\text{--}0.55$ мм и экспериментальное значение расстояние мелко-масштабной самофокусировки $L_{\text{SSS}} \sim 0.1$ мм излучения, которые указывают на высокую скорость нарастания интенсивности излучения в канале СК на первых двух пикселях. При повторении импульсов возбуждения с темновым периодом $t \sim 40$ мкс происходило превышение тепловой нелинейности над электронной, что вызывало ускорение диссипации энергии в канале СК. На последующих кадрах наблюдается также временная экспоненциальная затяжка затухания свечения на пикселях свечения СК вдоль канала генерации в результате процессов теплопроводности.

4. При моделировании процесса генерации СК был установлен экспоненциальный закон его затухания после воздействия лазерным импульсом и определена мгновенная максимальная температура в случае первого пикселя свечения СК льдинки, равная $T_{\text{max}} = -6.0$ °С. Установившаяся температура льда в канале излучения после затухания СК равна $T \approx -11.9$ °С. Таким образом, было установлено, что льдинка после воздействия фемтосекундным цугом электромагнитного импульса не расплавилась.

5. Кинетика свечения пикселей СК вдоль диаметра льдинки с эозином и НЧС указывает на существование температурного градиента, который приводит к генерированию тепловой волны в нелинейной среде, распространяющейся, согласно моделированию, со скоростью $v \approx 0.359$ м/с. Сравнение величин скоростей содержательного моделирования и реального значения скорости показывает, что $v_1 \sim v$.

Таким образом, полученные результаты исследования фемтосекундной генерации СК льдинки с эозином и НЧС показали, что тепловая оптическая нелинейность возникает, развивается и деградирует за время жизни СК во льду.

Заявленный вклад авторов

Мыслицкая Н. А. – проведение исследования, обработка экспериментальных данных, подготовка рисунков, проведение расчетов, написание текста. Цибульникова А. В. – проведение исследования, обсуждение результатов. Слежкин В. А. – приготовление образцов, проведение исследования, обсуждение результатов, написание текста. Самусев И. Г. – концепция исследования, методология исследования, обсуждение результатов. Брюханов В. В. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание обзора, проведение расчетов, написание текста, итоговые выводы.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Alfano R. R., Shapiro S. L. Emission in the region 4000 to 7000 Å via four-photon coupling in glass. *Phys. Rev. Lett.* 1970;24(11): 584–587. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.24.584>
2. Желтиков А. М. Да будет белый свет: генерация суперконтинуума сверхкороткими лазерными импульсами. *Успехи физических наук*, 2006;176(6): 623–649. <https://doi.org/10.3367/ufnr.0176.200606d.0623>
3. Couairon A., Mysyrowicz A. Femtosecond filamentation in transparent media. *Physics Reports*, 2007;441(2-4): 47–189. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2006.12.005>
4. Кандидов В. П., Шлемов С. А. Явление филаментации мощных фемтосекундных лазерных импульсов и его практические приложения. В книге: Панченко В. Я. (ред.) *Глубокое каналирование и филаментация мощного лазерного излучения в веществе*. М.: Интерконтакт Наука; 2009. с. 185–266.
5. Chin S. L. *Femtosecond Laser Filamentation*. N.Y.: Springer; 2010. 130 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0688-5>
6. Чекалин С. В., Кандидов В. П. От самофокусировки световых пучков — к филаментации лазерных импульсов. *Успехи физических наук*. 2013;183(2): 133–152. <https://doi.org/10.3367/UFNR.0183.201302b.0133>
7. Апексимов Д. В., Букин О. А., Быкова Е. Е., Гейнц Ю. Э., Голик С. С., Землянов Ал. А., Землянов А. А., Ильин А. А., Кабанов А. М., Матвиенко Г. Г., Ошлаков В. К., Соколова Е. Б., Хабибуллин Р. Р.

Взаимодействие гигаваттных лазерных импульсов с водными каплями. *Прикладная физика*. 2011;6: 13–21. Режим доступа: <http://applphys.orion-ir.ru/appl-11/11-6/PF-11-6-13.pdf>

8. Кудряшов С. И., Самохвалов А. А., Агеев Э. И., Вейко В. П. Сверхбыстрая широкополосная нелинейная спектроскопия коллоидного раствора золотых наночастиц *Письма в ЖЭТФ*. 2019;109(5): 301–305. <https://doi.org/10.1134/S0370274X19050047>

9. Hoppius J. S., Maragkaki S., Kanitz A., Gregoric P., Gurevich E. L. Optimization of femtosecond laser processing in liquids. *Applied Surface Science*. 2019;467–468: 255–260. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.121>

10. Liu W., Kosareva O., Golubtsov I. S., Iwasaki A., Becker A., Kandidov V. P., Chin S. L. Femtosecond laser pulse filamentation versus optical breakdown in H₂O. *Applied Physics B: Lasers and Optics*. 2003;76(3): 215–229. <https://doi.org/10.1007/s00340-002-1087-1>

11. Driben R., Husakou A., Herrmann J. Supercontinuum generation in aqueous colloids containing silver nanoparticles. *Optics Letters*. 2009;34(14): 2132–2134. <https://doi.org/10.1364/OL.34.002132>

12. Sutherland R. L. *Handbook of Nonlinear Optics*. 2nd Edition. CRC Press; 2003. p. 337–499. <https://doi.org/10.1201/9780203912539>

13. Ахманов С. А., Никитин С. Ю. *Физическая оптика*. М.: Наука, 2004. 656 с.

14. Беспрозванных В. Г. Первадчук В. П. *Нелинейная оптика: учеб. пособие*. Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та; 2011. 200 с.

15. Zhai S., Huang L., Weng Z., Dai W. Parabolic two-step model and accurate numerical scheme for nanoscale heat conduction induced by ultrashort-pulsed laser heating. *Journal of Computational and Applied Mathematics*. 2020;369: 112591. <https://doi.org/10.1016/j.cam.2019.112591>

16. Lee Smith W., Liu P., Bloembergen N. Superbroadening in H₂O and D₂O by self-focused picosecond pulses from a YAlG: Nd laser. *Physical Review A*. 1977;15(6): 2396–2403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.15.2396>

17. Myslitskaya N. A., Tcibul'nikova A. V., Slezhkin V. A., Samusev I. G., Antipov Ju. N., Bryukhanov V. V. Generation of supercontinuum in filamentation regime in a water droplet containing silver nanoparticles at low temperature. *Optics and spectroscopy*. 2020;128(12): 1954–1962. <https://doi.org/10.1134/s0030400x20120978>

18. Климов В. В. *Наноплазмоника*. М.: Физматлит; 2009. 480 с.

19. Балькин В. И., Мелентьев П. Н. Оптика и спектроскопия единичной плазмонной наноструктуры. *Успехи физических наук*. 2018;188(2): 143–168. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.06.038163>

20. Мыслицкая Н. А., Боркунов Р. Ю., Царьков М. В., Слежкин В. А., Самусев И. Г., Брюханов В. В. Спектральная и температурная динамика процессов в водной капле, содержащей молекулы озона и наночастицы серебра, при лазерном возбуждении в ИК- и видимом диапазоне. *Журнал физической химии*. 2019;93(8): 1224–1231. <https://doi.org/10.1134/s004445371908020x>

21. Bespalov V. G., Kozlov S. A., Shpolyanskiy Yu. A., Walmsley I. A. Simplified field wave equations for the nonlinear propagation of extremely short light pulses. *Physical Review A*. 2002;66: 013811. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.66.013811>

22. Розанов Н. Н., Высотина Н. В., Шацев А. Н., Десятников А. С., Шадривов И. В., Носков Р. Е., Кившарь Ю. С. Дискретные волны переключения и диссипативные солитоны в когерентно возбуждаемых наноструктурах и материалах. *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2012;4(80): 1–12. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17799659>

23. Сизмин Д. В. *Нелинейная оптика*. Саров: СарФТИ; 2015, 146 с.

24. Marburger J. H. Self-focusing: Theory. *Progress in Quantum Electronics*. 1975;4(1): 35–110. [https://doi.org/10.1016/0079-6727\(75\)90003-8](https://doi.org/10.1016/0079-6727(75)90003-8)

25. Беспалов В. И., Таланов В. И. О нитевидной структуре пучков света в нелинейных жидкостях. *Письма в ЖЭТФ*. 1966;3: 471–475. Режим доступа: http://jetpletters.ru/cgi-bin/articles/download.cgi/782/article_12073.pdf

26. Дмитриев В. Г., Тарасов Л. В. *Прикладная нелинейная оптика*. 2-е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ; 2004. 512 с.

27. Шен И. Р. *Принципы нелинейной оптики*: пер. с англ. / под ред. С. А. Ахманова. М.: Наука; 1989. 560 с.

28. Boyd R. W. *Nonlinear optics*. 3rd ed. Boston: Academic Press; 2007. 640 p.

29. Лыков А. В. *Теория теплопроводности*. М.: Высшая школа; 1966. 592 с.

30. Tabiryan N. V., Luo W. Soret feedback in thermal diffusion of suspensions. *Physical Review E*. 1998;57(4): 4431–4440. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.57.4431>

31. Baffou G., Rigneault H. Femtosecond-pulsed optical heating of gold nanoparticles. *Physical Review B*. 2011;84: 035415-1-13. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.035415>

32. Warren S. G., Brandt R. E. Optical constants of ice from the ultraviolet to the microwave: A revised compilation. *Journal of Geophysical Research*. 2008;113(D14220). <https://doi.org/10.1029/2007JD009744>

33. Brown A. M., Sundararaman R., Narang P., Goddard III W. A., Atwater H. A. Ab initiophonon coupling and optical response of hot electrons in plasmonic metals. *Physical Review B*. 2016;94(7): 075120-1–075120-10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.075120>

34. Кухлинг Ч. *Справочник по физике*. Пер. с нем. М.: Мир; 1982. 519 с.

35. Либенсон М. Н., Яковлев Е. Б., Шандыбина Г. Д. *Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). Часть II. Лазерный нагрев и разрушение материалов. Учебное пособие / под общей редакцией В. П. Вейко*. СПб: НИУ ИТМО; 2014. 181 с.

36. Johari G. P., Whalley E. The dielectric properties of ice Ih in the range 272–133 K. *The Journal of Chemical Physics*. 1981;75(3): 1333-1340. <https://doi.org/10.1063/1.442139>

Информация об авторах

Мыслицкая Наталья Александровна, к. ф.-м. н., с. н. с. Научно-образовательного центра «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанопотоника», Институт физико-математических наук и информационных технологий, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, Российская Федерация; доцент кафедры физики, Калининградский государственный технический университет, Калининград, Российская Федерация; e-mail: myslitskaya@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6701-5328>.

Цибульникова Анна Владимировна, к. ф.-м. н., с. н. с. Научно-образовательного центра «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанопотоника», Институт физико-математических наук и информационных технологий, Балтийский феде-

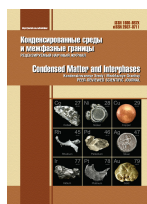
ральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, Российская Федерация; e-mail: anna.tsibulnikova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8578-0701>.

Слежкин Василий Анатольевич, к. х. н., с. н. с. Научно-образовательного центра «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанопотоника», Институт физико-математических наук и информационных технологий, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, Российская Федерация; доцент кафедры химии, Калининградский государственный технический университет, Калининград, Российская Федерация; e-mail vslezhkin@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2801-7029>.

Самусев Илья Геннадьевич, к. ф. - м. н., руководитель Научно-образовательного центра «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанопотоника», Институт физико-математических наук и информационных технологий, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, Российская Федерация; e-mail: is.cranz@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>.

Брюханов Валерий Вениаминович, д. ф.-м. н., профессор, в. н. с. НОЦ «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанопотоника», Институт физико-математических наук и информационных технологий, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, Российская Федерация; e-mail: bryukhanov_v.v@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4689-7207>.

Поступила в редакцию 20.11.2020; одобрена после рецензирования 29.03.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.66'24

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3438>

Термодинамическое исследование теллуридов марганца методом электродвижущих сил

Э. Н. Оруджлу^{1✉}, З. С. Алиев², Я. И. Джафаров³, Э. И. Ахмедов³, М. Б. Бабанлы^{1,3}

¹Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

²Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
пр. Азадлыг, 6/21, Баку AZ-1010, Азербайджан

³Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, Баку AZ1148 Азербайджан

Аннотация

Термодинамические свойства теллуридов марганца изучены методом электродвижущих сил (ЭДС) с жидким электролитом в интервале температур от 300–450 К. Измерения ЭДС проводились на равновесных образцах из двухфазных областей – $MnTe_2+Te$ и $MnTe+MnTe_2$ системы Mn–Te. Фазовые составы всех образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Из данных измерений ЭДС рассчитаны парциальные молярные функции марганца в сплавах, а также стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединений $MnTe$ и $MnTe_2$. Проведен сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными.

Ключевые слова: метод электродвижущих сил, термодинамические свойства, теллуриды марганца, $MnTe$, $MnTe_2$, парциальные молярные функции

Благодарности: работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории «Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений», созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доностиа (Испания) и при частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF-GAT-5-2020-3(37)-12/02/4-M-02.

Для цитирования: Оруджлу Э. Н., Алиев З. С., Джафаров Я. И., Ахмедов Э. И., Бабанлы М. Б. Термодинамическое исследование теллуридов марганца методом электродвижущих сил. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 273–281. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3438>

For citation: Orujlu E. N., Aliev Z. S., Jafarov Y. I., Ahmadov E. I., Babanly M. B. Thermodynamic study of manganese tellurides by the electromotive force method. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 273–281. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3438>

✉ Эльнур Н. Оруджлу, e-mail: elnur.oruclu@yahoo.com

© Э. Н. Оруджлу, З. С. Алиев, Я. И. Джафаров, Э. И. Ахмедов, М. Б. Бабанлы, 2021



1. Введение

Халькогениды переходных металлов из-за их необычных физических и химических свойств считаются многообещающими кандидатами для спинтроники, оптоэлектроники, накопителей энергии [1–4]. Среди них теллуриды марганца являются особенно интересными материалами, обеспечивающими уникальную связь между полупроводимостью и магнетизмом [5–7]. Недавние исследования показали, что тройные слоистые фазы на основе теллурида марганца могут сочетать одновременно два, казалось бы, несовместимых свойства - топологический изолятор и магнетизм [8–12]. Первый антиферромагнитный топологический изолятор [14] – MnBi_2Te_4 состоит из повторения сепаратных блоков, в которых магнитные слои MnTe периодически вставляются в пятислойники Bi_2Te_3 [15].

Знание фазовых равновесий и надежные термодинамические данные соответствующих систем имеют решающее значение для синтеза новых сложных фаз и разработки современных методов приготовления материалов [16, 17].

Фазовые равновесия в бинарной системе Mn-Te были исследованы в ряде работ [18–20]. По данным этих работ, в системе существуют два бинарных соединения – MnTe и MnTe_2 , образующиеся в результате перитектических реакций при 1424 и 1008 К, соответственно. MnTe является полупроводником p -типа и имеет кристаллическую структуру типа «NiAs», а MnTe_2 – типа пирита при низких температурах. MnTe претерпевает несколько фазовых превращений из низкотемпературной гексагональной в высокотемпературную кубическую фазу [20].

Анализ литературных данных показывает, что первые исследования термодинамических свойств теллуридов марганца, начатые в конце 19 века, и данные, полученные как экспериментальными (калориметрия, измерение давления пара, метод ЭДС), так и расчетными методами, собраны в современных справочниках и электронных базах данных [21–31]. Следует отметить, что все предыдущие исследования, в том числе проведенные методом ЭДС выполнялись в высокотемпературных диапазонах. Анализ этих работ показывает, что значения стандартных интегральных термодинамических функций, рассчитанные из высокотемпературных измерений заметно отличаются друг от друга. Поэтому, для получения более надежного комплекса стандартных термодинамических функций целесообразно использовать экспериментальные

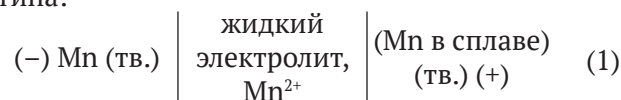
данные, полученные при условиях максимально близких к стандартным.

Учитывая вышеизложенное, целью данной работы явилось термодинамическое исследование системы Mn-Te методом ЭДС с жидким электролитом в интервале температур от 300 до 450 К.

2. Экспериментальная часть

Для изучения термодинамических свойств системы марганец-теллур были синтезированы несколько сплавов с составами 52, 60, 70 и 80 ат. % Te . Синтез проводили сплавлением элементарных компонентов высокой чистоты (чистота 99.9999 %, Alfa Aesar и Sigma-Aldrich) в вакуумированных до остаточного давления 10^{-2} Па кварцевых трубках при 1300 К в течение 5 ч. Для предотвращения реакции марганца с кварцем синтез проводили в тиглях из стеклоуглерода. Образцы подвергались отжигу при 600 К в течение 240 ч для достижения равновесного состояния. Фазовые составы сплавов контролировали методами дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА). ДТА отожженных сплавов проводили на установке LINSEIS HDSC PT1600 со скоростью нагрева 10 град/мин. Погрешность измерения температуры была не более ± 2 К. Порошковые дифрактограммы снимали при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D2 PHASER с использованием CuK_α излучения в интервале углов $2\theta = 5-75^\circ$.

Были собраны концентрационные цепи типа:



ЭДС которой измеряли в интервале температур 300–450 К.

В качестве электролита использовали глицириновый раствор KCl с добавкой 0.1 % MnCl_2 . Глицериновые электролиты успешно используются для низкотемпературного термодинамического исследования халькогенидных систем [32, 33]. Чтобы избежать попадания влаги и кислорода в электролит, глицерин тщательно сушили и дегазировали в вакууме при ~ 450 К и использовали безводные, химически чистые соли KCl и MnCl_2 .

В цепях типа (1) в качестве отрицательного электрода использовался металлический марганец, а в качестве положительного - отожженные сплавы системы Mn-Te вышеуказанных составов. Фазовый состав сплавов и их соответст-

вие фазовой диаграмме подтверждено методом РФА. В качестве примера на рис. 1 приведены порошковые дифрактограммы двух сплавов из этих областей. Оба электрода были изготовлены прессованием куска марганца и порошковых сплавов системы Mn-Te на молибденовую проволоку в виде таблеток массой 0.5 г.

Электрохимическая ячейка имела конструкцию, описанную в [32, 33], что позволяет одновременно измерять ЭДС нескольких электродов относительно одного электрода сравнения. Измерения ЭДС проводились с помощью мультиметра Keithley 2100 6 1/2 Digit. Первые значения равновесия ЭДС регистрировались после выдержки ячейки при ~360 К в течение 20–40 ч. Следующие значения получали через каждые 3–4 часа после установления необходимой температуры. Считалось, что равновесными являются значения ЭДС, которые при неоднократных измере-

ниях при данной температуре отличаются не более, чем на 0.5 мВ.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты измерения ЭДС концентрационных цепей типа (1) подтвердили наличие двухфазных областей: MnTe + MnTe₂ и MnTe₂ + Te в системе Mn-Te. Изотермы ЭДС при 400 К показывают, что значения ЭДС в каждой из указанных двухфазных областей остаются постоянными и резко меняются на их границе (рис. 2).

Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) для двухфазных сплавов приведены на рис. 3. Как видно, значения ЭДС линейно растут с ростом температуры. Линейная зависимость ЭДС от температуры позволила обработать результаты ЭДС методом наименьших квадратов с помощью компьютерного программного обеспечения. Экспериментально полученные данные для температуры (T_p), ЭДС (E) и данные, связанные с этапами расчета для фазовых областей MnTe + MnTe₂ и MnTe₂ + Te системы Mn-Te, приведены в табл. 1 и 2.

Использовалась методика обработки результатов измерений ЭДС, описанная в [34, 35]. Полученные линейные уравнения типа (2) приведены в табл. 3, рекомендованной в литературе форме:

$$E = a + bT \pm t \left[\left(S_E^2 / n \right) + S_b^2 \cdot (T - \bar{T})^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

Здесь n – число пар экспериментальных значений E и T ; S_E и S_b – дисперсии отдельных измерений ЭДС и константы b ; \bar{T} – средняя температура; t – критерий Стьюдента. Учитывая, что число экспериментальных точек $n = 30$, а доверительный уровень равен 95 %, критерий Стьюдента $t \leq 2$. Из полученных уравнений типа (2) с использованием термодинамических выражений:

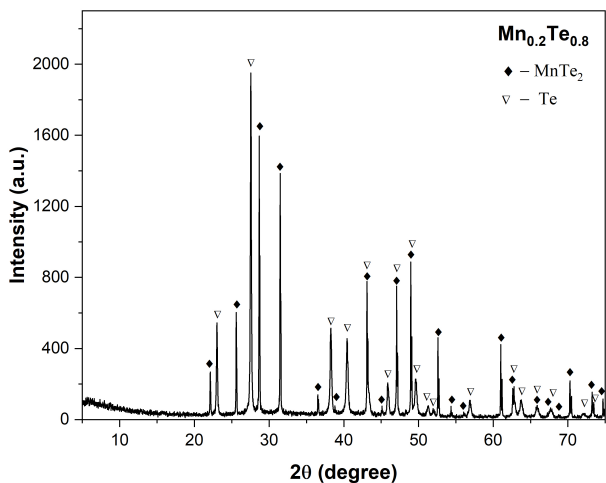
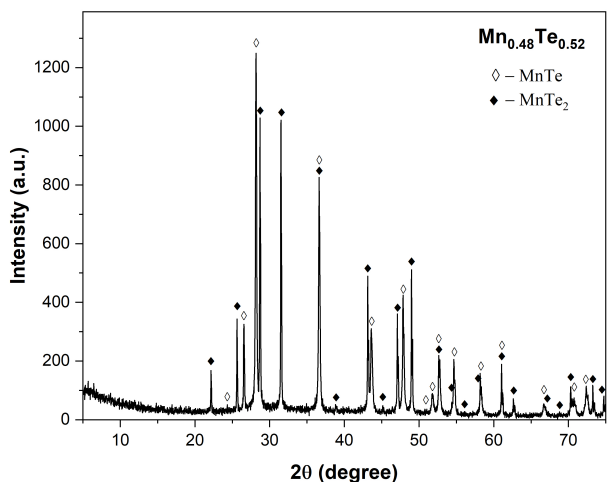


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы сплавов из двухфазных областей системы Mn-Te

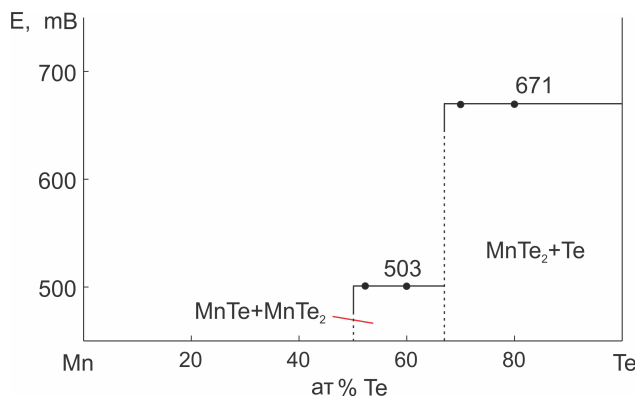


Рис. 2. Зависимость ЭДС цепей типа (1) от состава при 400 К

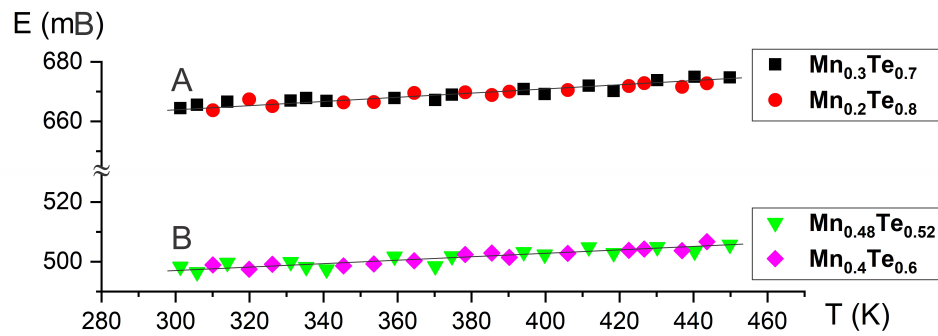


Рис. 3. Температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей (1) для фазовых областей $MnTe_2 + Te$ (A) и $MnTe + MnTe_2$ (B) системы Mn–Te

Таблица 1. Экспериментальные значения температуры (T_i) и ЭДС (E_i) и данные, связанные с расчетами для фазовой области $MnTe_2+Te$ системы Mn–Te

T_i, K	E_i, mV	$T_i - \bar{T}$	$E_i(T_i - \bar{T})$	$(T_i - \bar{T})^2$	\bar{E}	$E_i - \bar{E}$	$(E_i - \bar{E})^2$
301.3	664.41	-74.90	-49766.52	5610.51	664.53	-0.12	0.01
305.8	665.53	-70.40	-46855.53	4956.63	664.80	0.73	0.53
310.1	663.72	-66.10	-43874.10	4369.65	665.07	-1.35	1.82
314	666.54	-62.20	-41461.01	3869.25	665.31	1.23	1.52
319.9	667.36	-56.30	-37574.59	3170.07	665.67	1.69	2.86
326.2	665.13	-50.00	-33258.72	2500.33	666.06	-0.93	0.86
331.1	666.91	-45.10	-30079.86	2034.31	666.36	0.55	0.31
335.3	667.81	-40.90	-27315.66	1673.08	666.62	1.19	1.43
340.8	666.82	-35.40	-23607.65	1253.40	666.95	-0.13	0.02
345.4	666.35	-30.80	-20525.80	948.85	667.24	-0.89	0.79
353.6	666.46	-22.60	-15064.22	510.91	667.74	-1.28	1.64
359.2	667.82	-17.00	-11355.17	289.11	668.08	-0.26	0.07
364.5	669.54	-11.70	-7835.85	136.97	668.41	1.13	1.28
370.2	667.13	-6.00	-4005.00	36.04	668.76	-1.63	2.66
374.7	668.91	-1.50	-1005.59	2.26	669.04	-0.13	0.02
378.3	669.74	2.10	1404.22	4.40	669.26	0.48	0.23
385.5	668.82	9.30	6217.80	86.43	669.70	-0.88	0.77
390.2	669.92	14.00	9376.65	195.91	669.99	-0.07	0.00
394.1	670.82	17.90	12005.44	320.29	670.23	0.59	0.35
399.8	669.16	23.60	15789.95	556.80	670.58	-1.42	2.01
406	670.51	29.80	19978.96	887.84	670.96	-0.45	0.20
411.7	671.92	35.50	23850.92	1260.01	671.31	0.61	0.37
418.4	670.14	42.20	28277.67	1780.56	671.72	-1.58	2.50
422.5	671.81	46.30	31102.56	2143.38	671.97	-0.16	0.03
426.7	672.82	50.50	33975.17	2549.91	672.23	0.59	0.35
430.2	673.83	54.00	36384.57	2915.64	672.45	1.38	1.91
436.9	671.54	60.70	40760.24	3684.09	672.86	-1.32	1.74
440.3	674.92	64.10	43260.12	4108.38	673.07	1.85	3.43
443.6	672.73	67.40	45339.76	4542.31	673.27	-0.54	0.29
449.8	674.75	73.60	49659.35	5416.47	673.65	1.10	1.21
$\bar{T} = 376.2$	$\bar{E} = 669.129$		$\sum = 3798.11$	$\sum = 61813.79$			$\sum = 31.2$

Таблица 2. Экспериментальные значения температуры (T_i) и ЭДС (E_i) и данные, связанные с расчетами для фазовой области MnTe + MnTe₂ системы Mn–Te

T_i , К	E_i , mV	$T_i - \bar{T}$	$E_i(T_i - \bar{T})$	$(T_i - \bar{T})^2$	\bar{E}	$E_i - \bar{E}$	$(E_i - \bar{E})^2$
301.3	498.36	-74.90	-37328.83	5610.51	497.29	1.07	1.14
305.8	496.52	-70.40	-34956.66	4956.63	497.54	-1.02	1.04
310.1	498.91	-66.10	-32979.61	4369.65	497.77	1.14	1.29
314	499.62	-62.20	-31078.03	3869.25	497.99	1.63	2.67
319.9	497.45	-56.30	-28008.09	3170.07	498.31	-0.86	0.74
326.2	499.16	-50.00	-24959.66	2500.33	498.65	0.51	0.26
331.1	499.91	-45.10	-22547.61	2034.31	498.92	0.99	0.98
335.3	498.23	-40.90	-20379.27	1673.08	499.15	-0.92	0.84
340.8	497.42	-35.40	-17610.33	1253.40	499.45	-2.03	4.11
345.4	498.61	-30.80	-15358.85	948.85	499.70	-1.09	1.19
353.6	499.24	-22.60	-11284.49	510.91	500.15	-0.91	0.82
359.2	501.72	-17.00	-8530.91	289.11	500.45	1.27	1.61
364.5	500.33	-11.70	-5855.53	136.97	500.74	-0.41	0.17
370.2	498.52	-6.00	-2992.78	36.04	501.05	-2.53	6.41
374.7	501.81	-1.50	-754.39	2.26	501.30	0.51	0.26
378.3	502.44	2.10	1053.45	4.40	501.49	0.95	0.90
385.5	502.91	9.30	4675.39	86.43	501.89	1.02	1.05
390.2	501.43	14.00	7018.35	195.91	502.14	-0.71	0.51
394.1	503.22	17.90	9005.96	320.29	502.35	0.87	0.75
399.8	502.43	23.60	11855.67	556.80	502.67	-0.24	0.06
406	502.81	29.80	14982.06	887.84	503.00	-0.19	0.04
411.7	504.82	35.50	17919.43	1260.01	503.31	1.51	2.27
418.4	502.91	42.20	21221.13	1780.56	503.68	-0.77	0.59
422.5	503.83	46.30	23325.65	2143.38	503.90	-0.07	0.01
426.7	504.24	50.50	25462.44	2549.91	504.13	0.11	0.01
430.2	504.91	54.00	27263.46	2915.64	504.32	0.59	0.34
436.9	503.73	60.70	30574.73	3684.09	504.69	-0.96	0.92
440.3	503.44	64.10	32268.83	4108.38	504.87	-1.43	2.06
443.6	506.72	67.40	34151.24	4542.31	505.05	1.67	2.77
449.8	505.71	73.60	37218.57	5416.47	505.39	0.32	0.10
$\bar{T} = 376.2$	$\bar{E} = 501.38$		$\sum = 3371.31$	$\sum = 61813.79$			$\sum = 35.89$

Таблица 3. Температурные зависимости ЭДС для электрохимической цепи типа (1) для сплавов Mn–Te в интервале температур 300–450 К

Фазовая область	E , mV = $a + bT + t \cdot \tilde{S}_E(T)$
MnTe ₂ +Te	$646.03 + 0.0614T \pm 2 \left[\frac{1.04}{30} + 1.7 \cdot 10^{-5} (T - 376.2)^2 \right]^{-1/2}$
MnTe+MnTe ₂	$480.86 + 0.0546T \pm 2 \left[\frac{1.2}{30} + 1.9 \cdot 10^{-5} (T - 376.2)^2 \right]^{-1/2}$

$$\Delta \bar{G}_{\text{Mn}} = -zFE \quad (3)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Mn}} = -z \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] = -zFa \quad (4)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{Mn}} = -zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = zFb \quad (5)$$

рассчитаны парциальные молярные функции марганца в сплавах при 298 К. Результаты представлены в табл. 4.

Согласно фазовой диаграмме системы Mn–Te, значения парциальных молярных функций можно рассматривать как термодинамические функции следующих потенциалобразующих реакций (состояние веществ – кристаллическое) [34, 35]:



Согласно уравнениям реакции (6) и (7), стандартные термодинамические функции образования соединений MnTe и MnTe₂ можно рассчитать с использованием следующих выражений:

$$\Delta_f Z_{\text{MnTe}_2}^\circ = \Delta \bar{Z}_{\text{Mn}} \quad (8)$$

$$\Delta_f Z_{\text{MnTe}}^\circ = 0.5 \Delta \bar{Z}_{\text{Mn}} + 0.5 \Delta_f Z_{\text{MnTe}_2}^\circ \quad (9)$$

где $\Delta Z = \Delta G$ или ΔH . Стандартная энтропия вычислена по соотношениям:

$$S_{\text{MnTe}_2}^\circ = \Delta \bar{S}_{\text{Mn}} + S_{\text{Mn}}^\circ + 2S_{\text{Te}}^\circ \quad (10)$$

$$S_{\text{MnTe}}^\circ = 0.5 \Delta \bar{S}_{\text{Mn}} + 0.5 S_{\text{Mn}}^\circ + 0.5 S_{\text{MnTe}_2}^\circ \quad (11)$$

При расчетах использовали значения стандартных энтропий марганца (32.01 ± 0.13 Дж/(моль·К)) и теллура (49.50 ± 0.21 Дж/(моль·К)), взятые из [25]. Погрешности находили методом накопления ошибок. Литературные данные и полученные в настоящей работе результаты приведены в табл. 5 и 6.

Как видно из табл. 4 и 5, значения стандартных свободных энергий Гиббса образования соединений MnTe и MnTe₂, полученные нами путем измерения ЭДС в стандартных условиях, определены с высокой точностью. Наши результаты хорошо согласуются с результатами, полученными из высокотемпературных измерений ЭДС (580–823 К) [21, 22] и комбинацией методов ЭДС и ДСК [21]. Эти данные также хорошо согласуются со значениями $\Delta_f G^\circ$ обоих соединений, приведенных в базах данных [23–26].

Сравнение наших результатов для $\Delta_f H^\circ$ с имеющимися литературными данными показывает, что результаты, рассчитанные для соединения MnTe, хорошо согласуются, за исключением старых калориметрических данных Фабре [29]. Для соединения MnTe₂ наши результаты очень близки к данным, полученным комбинацией методов ЭДС и ДСК [21] и значениями, рекомендованными в базах данных [23–26]. В то же время значения энтальпии образования, рассчитанные из высокотемпературных измерений ЭДС, существенно отличаются друг от друга и от наших результатов. Эти расхождения особенно ярко отражаются в значениях $\Delta_f S^\circ$, полученных в [21, 22, 27].

Таблица 4. Относительные парциальные термодинамические функции марганца в сплавах системы Mn–Te (298 К)

Фазовая область	$-\Delta \bar{G}_{\text{Mn}}$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Mn}}$	$-\Delta \bar{S}_{\text{Mn}}$, Дж/(моль·К)
	кДж/моль		
MnTe,+Te	128.20±0.07	124.67±0.30	11.86±0.79
MnTe+MnTe ₂	95.95±0.08	92.79±0.32	10.54±0.85

Таблица 5. Стандартные интегральные термодинамические функции MnTe₂

$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f S^\circ$	S°	Литература, методы
кДж/моль		Дж/(моль·К)		
128.2±0.1	124.7±0.3	11.9±0.8	142.9±1.4	Данная работа, ЭДС, 300–450 К
127.6±0.6	131.2±1.2	-12.1±4.2		
127.5±0.6	125.4±1.8	7.8±5.1		[21], ЭДС с ДСК, 298–723 К
124.3±1.0	119.4±1.8	16.5±3.3		[22], ЭДС, 723–823 К
129.7	125.5±4.2		145	[23,24], рекомендуемые
127.6	123.4±3.5		145.0±0.4	[25,26], рекомендуемые
	120.5	10.7		[27], моделирование
			145.0	[28], ДСК

Таблица 6. Стандартные интегральные термодинамические функции MnTe

$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f S^\circ$	S°	Литература, методы
кДж/моль		Дж/(моль·К)		
112.1±0.1	108.7±0.3	11.3±0.8	92.8±1.2	Данняя работа, ЭДС, 300-450 К
112.3±0.2	107.9±1.2	14.7±3.2		[21], ЭДС, 583-750 К
111.2±0.4	106.6±1.4	16.0±3.4		[21], ЭДС с ДСК, 298-750 К
112.5±0.8	107.1±1.4	18.2±3.6		[22], ЭДС, 723-823 К
	94.2			[29], калориметрия
	111.3±5.4			[30], калориметрия
	109.6±8.0			[31], измерения давления паров
112.1	108.4±2.9		94.0±1.7	[25], рекомендуемые
112.0	108.4		93.7	[23,24], рекомендуемые
	109.2±3.8		93.7±1.7	[26], рекомендуемые
	107.0	15.1		[27], моделирование

Наконец, отметим также, что наши результаты по стандартным энтропиям обоих соединений хорошо согласуются с литературными данными.

4. Заключение

В настоящей работе представлены результаты термодинамического исследования системы Mn-Te методом ЭДС с глицириновым электролитом в интервале температур от 300 до 450 К. Из результатов измерений ЭДС вычислены парциальные молярные функции марганца в двухфазных областях MnTe+MnTe₂ и MnTe₂+Te при 298 К, а также стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединений MnTe и MnTe₂. Представленные нами комплексы взаимосогласованных значений термодинамических функций являются первыми экспериментальными данными, которые получены из измерений ЭДС в стандартных условиях. Они дополняют и уточняют ранее полученные термодинамические данные для теллуридов марганца.

Заявленный вклад авторов

Оруджлу Э. Н. – проведение экспериментов, обработка данных, написание текста, итоговые выводы. Алиев З. С. – проведение РФА, обсуждения результатов. Джафаров Я. И. – интерпретация полученных результатов. Ахмедов Э. И. – написание обзора и редактирование текста. Бабанлы М. Б. – научное руководство исследованием, концепция исследования, развитие методологии.

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

Список литературы

1. Kau A. B., Two-dimensional layered materials: structure, properties, and prospects for device applications. *Journal of Materials Research*. 2014;29(3): 348–361. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.6>
2. Tedstone A. A., Lewis D. J., O'Brien P., Synthesis, properties, and applications of transition metal-doped layered transition metal dichalcogenides. *Chemistry of Materials*. 2016;28: 1965–1974. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00430>
3. Ali Z., Zhang T., Asif M., Zhao L., Hou Y., Transition metal chalcogenide anodes for sodium storage. *Materials Today*. 2020;35: 131-167. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.11.008>
4. Shang C., Fu L., Zhou S., Zhao J. Atomic Wires of transition metal chalcogenides: A family of 1D materials for flexible electronics and spintronics. *Journal of the American Chemical Society AU*. 2021;1(2): 147–155. <https://doi.org/10.1021/jacsau.0c00049>
5. Xu Y., Li W., Wang C., Chen Z., Wu Y., Zhang X., Li J., Lin S., Chen Y., Pei Y. MnTe₂ as a novel promising thermoelectric material, *Journal of Materiomics*. 2018;4(3): 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.04.001>
6. Sreeram P. R., Ganesan V., Thomas S., Anantharaman M. R. Enhanced thermoelectric performance of nanostructured manganese telluride via antimony doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;836: 155374. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155374>
7. Basit A., Yang J., Jiang Q., Zhou Z., Xin J., Li X., Li S. Effect of Sn doping on thermoelectric properties of p-type manganese telluride. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;777: 968–973. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.066>

8. Mong R. S. K., Moore J. E., Magnetic and topological order united in a crystal. *Nature*. 2019;576: 390–392. <https://doi.org/10.1038/d41586-019-03831-7>
9. Tokura Y., Yasuda K., Tsukazaki A. Magnetic topological insulators. *Nature Reviews Physics*. 2019;1: 126–143. <https://doi.org/10.1038/s42254-018-0011-5>
10. Wu J., Liu F., Sasase M., Ienaga K., Obata Y., Yukawa R., Horiba K. Natural van der Waals heterostructural single crystals with both magnetic and topological properties. *Science Advances*. 2019;5(11): eaax9989. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax9989>
11. Estyunin D. A., Klimovskikh I. I., Shikin A. M., Schvier E. F., Otrokov M. M., Kimura A., Kumar S., Filnov S. O., Aliev Z. S., Babanly M. B., Chulkov E. V. Signatures of temperature driven antiferromagnetic transition in the electronic structure of topological insulator MnBi_2Te_4 . *APL Materials*. 2020;8: 021105(1-7). <https://doi.org/10.1063/1.5142846>
12. Klimovskikh I. I., Otrokov M. M., Estyunin D., Ereemeev S. V., Filnov S. O., Koroleva A., Shevchenko E., Voroshnin V., Rybkin A. G., Rusinov I. P., Blanco-Rey M., Hoffmann M., Aliev Z. S., Babanly M. B., Amiraslanov I. R., Abdullayev N. A., Zverev V. N., Kimura A., Tereshchenko O. E., Kokh K. A., Petaccia L., Santo G. D., Ernst A., Echenique P. M., Mamedov N. T., Shikin A. M., Chulkov E. V. Tunable 3D/2D magnetism in the $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ topological insulators family. *npj Quantum Materials*. 2020;5(1): 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41535-020-00255-9>
13. Shikin A. M., Estyunin D. A., Klimovskikh I. I., Filnov S. O., Schvier E. F., Kumar S., Miyamoto K., Okuda T., Kimura A., Kuroda K., Yaji K., Shin S., Takeda Y., Saitoh Y., Aliev Z. S., Mamedov N. T., Amiraslanov I. R., Babanly M. B., Otrokov M. M., Ereemeev S. V., Chulkov E. V. Dirac gap modulation and surface magnetic interaction in axion antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *Scientific Reports*. 2020;10: 13226. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-70089-9>
14. Otrokov M. M., Klimovskikh I. I., Bentmann H., Estyunin D., Zeugner A., Aliev Z. S., Gaß S., Wolter A. U. B., Koroleva A. V., Shikin A. M., Blanco-Rey M., Hoffmann M., Rusinov I. P., Vyazovskaya A. Y., Ereemeev S. V., Koroteev Y. M., Kuznetsov V. M., Freyse F., Sánchez-Barriga J., Amiraslanov I. R., Babanly M. B., Mamedov N. T., Abdullayev N. A., Zverev V. N., Alfonsov A., Kataev V., Büchner B., Schvier E. F., Kumar S., Kimura A., Petaccia L., Di Santo G., Vidal R. C., Schatz S., Kißner K., Ünzelmann M., Min C. H., Moser S., Peixoto T. R. F., Reinert F., Ernst A., Echenique P. M., Isaeva A., Chulkov E. V. Prediction and observation of an antiferromagnetic topological insulator. *Nature*. 2019;576: 416–422. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
15. Aliev Z. S., Amiraslanov I. R., Nasonova D. I., Shevelkov A. V., Abdullayev N. A., Jahangirli Z. A., Orujlu E. N., Otrokov M. M., Mamedov N. T., Babanly M. B., Chulkov E. V. Novel ternary layered manganese bismuth tellurides of the $\text{MnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ system: Synthesis and crystal structure. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;789: 443–450. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.030>
16. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevelkov A. V., Amiraslanov I. R. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62: 1703–1729. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
17. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Tagiev D. B., Yusibov Y. A. Some issues of complex studies of phase equilibria and thermodynamic properties in ternary chalcogenide systems involving Emf measurements (Review). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64: 1649–1671. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
18. Абрикосов Н. Х., Дюльдина К. А., Жданова В. В. Исследование системы Mn-Te. *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1967;4(11): 1878–1884.
19. Ванярхо В. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В. Физико-химическое изучение теллурида марганца. *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1969;6: 1257–1259.
20. Schlesinger M. E. The Mn-Te (manganese-tellurium) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1998;19(6): 591–596. <https://doi.org/10.1361/105497198770341806>
21. Vassilie V., Bykov M., Gambino M., Bros J. P. Thermodynamic investigation of the manganese-tellurium system. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*. 1993;90(2): 463–476. <https://doi.org/10.1051/jcp/1993900463>
22. Лукаченко Г., Полоцкая Р. И., Дюльдина К. А., Абрикосов Н. Х. Термодинамические свойства соединений марганец-теллур. *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1971;7(5): 860–861.
23. Barin I. *Thermochemical Data of Pure Substances*, Third Edition, VCH, 2008. 1936 p.
24. Mills K. C. *Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides*, London, Butterworths; 1974. 845 p.
25. Iorish V. S., Yungman V. S. *Database of thermal constants of substances*. 2006. Available at: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>
26. Kubaschewski O., Alcock C. B., Spencer P. J. *Materials Thermochemistry*, Oxford: Pergamon Press Ltd; 1993. 363 p.
27. Chevalier P. Y., Fischer E., Marbeuf A. A thermodynamic evaluation of the Mn-Te binary

system. *Thermochimica Acta*. 1993;223: 51–63. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80119-U](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80119-U)

28. Westrum E. F., Gronvold F., Manganese disulfide (hauerite) and manganese ditelluride. Thermal properties from 5 to 350°K and antiferromagnetic transitions. *The Journal of Chemical Physics*. 1970;52: 3820–3826. <https://doi.org/10.1063/1.1673563>

29. Fabre C. Thermal studies on the selenides. *Annales de chimie et de physique*. 1887;10: 472–550. (in French)

30. Морозова М. П., Столярова Т. А. Энтальпия образования селенидов и теллуридов марганца. *Вестник Ленинградского университета. Серия: физика и химия*. 1964;19 (16): 150–153.

31. Wiedemeier H., Sadeek H. Knudsen measurements of the sublimation of manganese (II) telluride. *High Temperature Science*. 1970;2: 252–258.

32. Imamaliyeva S. Z., Musayeva S. S., Babanly D. M., Jafarov Y. I., Tagiyev D. B., Babanly M. B. Determination of the thermodynamic functions of bismuth chalcogenides by EMF method with morpholinium formate as electrolyte. *Thermochimica Acta*. 2019;679: 178319(1–7). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319>

33. Mashadiyeva L. F., Mansimova S. G., Babanly K. N., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Thermodynamic properties of solid solutions in the PbSe–AgSbSe₂ system. *Russian Chemical Bulletin*. 2020;69: 660–664. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2814-7>

34. Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А., Куценко И. Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических

систем. М.: Академкнига; 2003. 334 p. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=19603291>

35. Бабанлы М. Б., Юсубов Ю. А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: БГУ; 2011. 306 p.

Информация об авторах

Оруджлу Эльнур Н., докторант, м. н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: elnur.oruclu@yahoo.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8955-7910>.

Алиев Зия С., PhD по химии, доцент, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан; e-mail: ziyasaliev@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5724-4637>.

Джафаров Ясин И., д. х. н., доцент, Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан; e-mail: yasinfarafov@hotmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6597-2252>

Ахмедов Эльдар И., д. х. н., профессор, Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан; e-mail: eldar_akhmedov@mail.ru.

Бабанлы Магомед Б., д. х. н., профессор, член-корр. НАН Азербайджана, заместитель директора по научной работе, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан; e-mail: babanlymb@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>.

Поступила в редакцию 17.02.2021; одобрена после рецензирования 12.03.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.72:538.9 (075.8)

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3478>

Электрофильно-нуклеофильные свойства как фактор формирования антифрикционных и гидрофобных свойств металлов, поверхностно-модифицированных аммониевыми и кремнийорганическими соединениями

А. Г. Сырков[✉], В. Р. Кабиров, А. П. Помогайбин, Нго Куок Кхань

Санкт-Петербургский горный университет,
21-я линия В.О.,1, Санкт-Петербург 199106, Российская Федерация

Аннотация

Стабилизация функциональных свойств дисперсных и компактных металлов, а также регулирование их реакционной способности, улучшение водоотталкивающих, антифрикционных и антикоррозионных свойств за счет создания защитных пленок на поверхности является актуальной проблемой получения новых материалов. Более ранние исследования, проведенные в НОЦ «Нанотехнологии» Горного университета (СПГУ), показали, что совместная хемосорбция паров этилгидридсилоксана и поверхностно-активных веществ на основе четвертичных аммониевых соединений благотворно влияет на водоотталкивающие свойства металлов. Для физико-химического обоснования механизма гидрофобизации поверхности и антифрикционного эффекта модифицированных дисперсных металлов впервые проведено исследование электрофильно-нуклеофильных свойств активных веществ-модификаторов, наносимых на металл, с использованием метода квантово-химического моделирования в программном комплексе HyperChem. Определены дипольный момент, энергия высшей занятой и низшей вакантной молекулярных орбиталей, электрофильно-нуклеофильные свойства. Получены серии возрастания нуклеофильных/электрофильных свойств и дипольного момента для модификаторов. Определены донорно-акцепторные свойства, различия в характеристиках молекул активных веществ алкамона, триамона и гидрофобной кремнийорганической жидкости. Установлены закономерности формирования гидрофобных и антифрикционных свойств компонентов систем индустриальное масло И-20 – поверхностно-модифицированный металл с различными электрофильно-нуклеофильными свойствами наносимых веществ.

Ключевые слова: электрофильно-нуклеофильные свойства, дисперсные металлы, олигомер этилгидридсилоксана, квантово-химическое моделирование, гидрофобность, антифрикционные свойства

Для цитирования: Сырков А. Г., Кабиров В. Р., Помогайбин А. П., Нго Куок Кхань Электрофильно-нуклеофильные свойства как фактор формирования антифрикционных и гидрофобных свойств материалов, поверхностно-модифицированных аммониевыми и кремнийорганическими соединениями. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 282–290. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3478>

For citation: Syrkov A. G., Kabirov V. R., Pomogaybin A. P., Ngo Quoc Khan. Electrophilic-nucleophilic properties as a factor in the formation of antifriction and hydrophobic properties of surfaces-modified metals with ammonium and organosilicon compounds. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 282–290. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3478>

✉ Сырков Андрей Гордианович, e-mail: syrkovandrey@mail.ru
© Сырков А. Г., Кабиров В. Р., Помогайбин А. П., Нго Куок Кхань, 2021



1. Введение

Стабилизация функциональных свойств металлов, как дисперсных, так и компактных, а также регулирование их реакционной способности, улучшение водоотталкивающих, антифрикционных и антикоррозионных свойств путем создания тончайших защитных пленок на поверхности является актуальной проблемой создания новых материалов. Одним из перспективных подходов получения названных материалов является разработанный в СПбГУ метод наслаивания разноразмерных молекул на металлах (патент РФ № 2425910), внедренный на ряде предприятий минерально-сырьевого комплекса Российской Федерации и Республики Беларусь. В рамках исследований НОЦ «Нанотехнологии» Горного университета было доказано, что хемосорбция паров олигомера этилгидридсилоксана совместно с поверхностно-активными веществами на основе четвертичных соединений аммония (ЧСА) повышает водоотталкивающие свойства металлов, таких как, например, алюминий и медь [1–3]. В рамках данного исследования в качестве металла-подложки применялся дисперсный порошок меди марки ПМС-1 (Cu) – ГОСТ 4960-75. Интерес к медному порошку объясняется потенциалом практического применения в качестве присадок к смазочным композициям различного назначения и компонентов нагревательных элементов [4–7].

Современные разработки в области физической химии, химической технологии, посвященные улучшению свойств масел и смазок, способствуют решению обозначенных задач [8–10]. В то же время многие известные присадки и наполнители являются достаточно дорогими и не всегда отвечают требованиям экологической безопасности. Последние разработки Санкт-Петербургского Горного университета в области поверхностного модифицирования дисперсных металлов органическими препаратами на основе четвертичных аммониевых соединений позволяют добиваться значительного антифрикционного эффекта при добавлении соответствующих присадок в смазочные композиции [4]. Исследования, проводимые, в том числе и в рамках данной работы, позволяют не только обосновать существенный антифрикционный, антикоррозионный, водоотталкивающий эффекты при введении добавок в органические матрицы масел, смазок и красок, но и описывают химические принципы синтеза поверхностно-модифицированных металлов, включая обоснование

применяемых реагентов в синтезе, исходя из меди ПМС-1. Соответствующая технология является, по сути, энерго- и ресурсосберегающей технологией синтеза, поскольку наслаивание аммониевых соединений происходит при комнатной температуре, а количество наносимого модификатора составляет не более 1 массового % от образца. Монослойное нанесение вещества (5 мг/м²) обеспечивает значительную экономию материальных ресурсов [1].

При исследовании гидрофобных и антифрикционных свойств поверхности модифицированных образцов на основе медного порошка ПМС-1 были выявлены интересные эффекты при нанесении органических модификаторов (аммониевые соединения и этилгидридсилоксан) в различных комбинациях на поверхность дисперсной меди [1, 2]. Установлено, что значительным усилением водоотталкивающих свойств характеризуются образцы вида Cu/T/A, Cu/A/ГКЖ, Cu/(A+T) обработанные этилгидридсилоксаном (ГКЖ), триамоном (Т) и алкамоном (А) – препаратами на основе четвертичных соединений аммония [1, 2]. При этом обработка только одним модификатором не дает усиления гидрофобности поверхности образцов. Важно заметить, что по литературным данным нанесение трех и более слоев не приводит к значительному гидрофобному и антифрикционному эффекту в силу слабого взаимодействия слоев с твердой подложкой [1, 3].

Целью данного исследования является изучение антифрикционных свойств присадок на основе дисперсной меди в составе индустриального масла И-20, анализ электрофильно-нуклеофильных свойств молекул-модификаторов, применяемых при получении пленок на дисперсных металлах, методами квантово-химического моделирования для дальнейшего физико-химического обоснования антифрикционного эффекта в составе смазок и эффекта гидрофобизации поверхности модифицированных дисперсных металлов.

2. Экспериментальная часть

В качестве исходного дисперсного металла использовали порошок медный стабилизированный марки ПМС-1 (ГОСТ 4960-2009). Современным подходом к получению тонких пленок на поверхности дисперсных и компактных металлов является применяемый в данной работе метод наслаивания разноразмерных молекул четвертичных соединений аммония, ко-

торый показал себя перспективным методом регулирования различных свойств поверхности дисперсных металлов, таких как медь, алюминий, никель и др. Модифицирование поверхности медных порошков проводили в парах алкамона (ГОСТ 10106-75) и (или) триамона (ТУ 6-14-1059-83) на основе ЧСА, а также парами гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 (ГКЖ) на основе этилгидридсилоксана при комнатной температуре, давления паров 0.7–1.0 мПа [1–4]. Особый интерес представляет возможность синергетического усиления водоотталкивающих свойств при адсорбции молекул ЧСА и этилгидридсилоксана на поверхности [1]. Состав триамона (Т) – трис-(-оксиэтил) метил-аммоний-метилсульфат (ТОММ) – в парах отвечает химической формуле $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$ с низкомолекулярными радикалами у атома азота. В состав катиона использованного алкамона (А) входит значительный C_{17} углеводородный радикал. Структурная формула активного вещества используемого алкамона: $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$, где $n = 16$. ГКЖ-94 – гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость на основе органогидридсилоксанов, является олигомером полиэтилгидридсилоксана [11]. ГКЖ используется как реагент для усиления водотталкивающих свойств текстильных, кожевенных и бумажных изделий, а также изделий из бетона, кирпича и других строительных материалов. Наносится, как правило, из растворов [11]. Находит широкое применение в качестве промышленного гидрофобизатора поверхности в строительстве. В зависимости от последовательности и режима хемосорбции ЧСА и препарата ГКЖ на поверхности исходного медного порошка (Cu) изучались следующие образцы: Cu/(А+Т), Cu/А, Cu/ГКЖ, Cu/Т/А, Cu/А/Т, Cu/Т/ГКЖ, Cu/А/ГКЖ и Cu/Т. Образец Cu/(А+Т) получали в смеси паров А и Т (1:1), Cu/Т/А – путем последовательного нанесения Т и А.

Водоотталкивающие свойства (гидрофобность) оценивались по адсорбции паров воды на поверхности образцов гравиметрическим методом. Относительное давление паров воды около 0.98 ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s \rightarrow 1$, где P_s – давление насыщенных паров H_2O). Факт адсорбции паров воды образцами дополнительно контролировали по появлению в РФЭ-спектрах и усилению интенсивности пика с энергией связи 532.5 ± 0.1 эВ, характерной для воды, адсорбированной на металле.

Квантово-химическое моделирование проводилось в программном комплексе HyperChem согласно полуэмпирическому методу MNDO. Методика применения и фундаментальные основы метода расчета изложена в литературных источниках [12–16]. В основе квантово-химических расчетов лежит решение уравнения Шредингера [17]. Прямой расчет многоэлектронных атомов и многоатомных систем представляется нетривиальной задачей в силу значительного объема необходимого расчетного времени. По этой причине в квантовой химии значение приобретают полуэмпирические (приближенные) методы решения этого уравнения [16–18]. По степени приближения все квантово-химические методы делятся на неэмпирические (первопринципный *ab initio*), полуэмпирические, эмпирические (группа методов молекулярной механики) и методы молекулярной динамики [17, 19].

HyperChem – программный продукт, представляющий возможности квантово-механического моделирования атомных и молекулярных структур. Он включает в себя программы, реализующие методы молекулярной механики, квантовой химии и молекулярной динамики. Силовые поля молекулярной механики, которые могут использоваться в HyperChem – это MM+, Amber, OPLS и BIO+ (на базе CHARMM).

Для определения фундаментальных трибологических характеристик: силы ($F_{\text{тр}}$) и коэффициента (f) трения трибосистем промышленное масло И-20 (ГОСТ 20799-88) с добавкой дисперсного поверхностно-модифицированного металла ($M = \text{Cu}, \text{Al}$) использовалась машина трения ДМ-29М. Пара трения машины ДМ-29М представляет собой подшипник скольжения (Вал – сталь 45 (ГОСТ 1050) – вкладыш – бронза БрАЖ 9-4 (ГОСТ 18175), непрерывно смазываемый маслом И-20 с адсорбционно-модифицированными порошками металлов (Cu). Концентрация добавки в составе масла не превышала 1 мас. %. Кроме того, контролировали интегральный показатель трения D , пропорциональный силе трения, методом акустической эмиссии с использованием сертифицированного прибора АРП-11 (давление $P = 47$ МПа) [3,5] (табл. 1).

3. Результаты и обсуждение

В рамках данной работы впервые проведено измерение силы ($F_{\text{тр}}$) и коэффициента трения (f) для трибосистем (медный порошок-индустриальное масло И-20) на машине трения ДМ-29М. Из данных рис. 1 и табл. 2 следует,

Таблица 1. Сопоставление адсорбции паров воды (а, г/г) на поверхностно-модифицированном металле (Cu) с величиной интегрального показателя трения *D* (давление *P* = 47 МПа) [1]. *D* для исходного масла И-20-1500

Вид порошка-наполнителя	a_{H_2O} , г/г	<i>D</i> для индустриального масла с порошком
Cu/A	0.0299	1300
Cu/T	0.0268	1100
Cu/T/A	0.0260	270
Cu	0.0445	1450
Cu/(A+T)	0.0310	1480

что наибольшее снижение силы и коэффициента трения в подшипнике скольжения машины трения ДМ-29М при смазывании индустриальным маслом И-20 обеспечивает медный порошок (ПМС-1), обработанный в смесевом режиме (Cu/(A+T)) и последовательном режиме (Cu/T/A) обоими модификаторами (алкамоном и триамоном). Интересно, что образцы Cu/T/A и Cu/(A+T) превосходят по антифрикционным свойствам в составе смазок образцы, модифицированные в парах А и Т по отдельности. Этот, по сути, синергетический эффект проявляется как при оценке антифрикционных свойств на основе интегрального показателя трения *D* [1], так и на машине трения ДМ-29М (табл. 1). По данным табл. 1 и 2 наблюдается превосходство по способности снижать трение присадки вида Cu/T/A над присадками, обработанными только одним модификатором, а также над присадками аналогичного вида Al/(A+T) и Al/T/A на основе дисперсного алюминия (ПАП-2), исследованными ранее [1].

Таблица 2. Характеристика образцов Cu-добавки (1 масс. %), в т. ч. уравнение связи $F_{тр} = \Phi(N)$, изменение $F_{тр}(\Delta F_{тр})$ относительно исходного масла и коэффициента трения (*f*)

№	Присадка к маслу И-20	Уравнение $F_{тр} = \Phi(N)$	R^2	$\Delta F_{тр}(ср.)$, %	$\Delta F_{тр}(N = 5 кН)$, %	$f(N = 5 кН)$
1	Al/(A+T) [1]	$y = 0.0370x + 12.47$	0.991	-11.41	-15.92	0.0075
2	Al/T/A [1]	$y = 0.0480x + 10.81$	0.992	-7.75	-3.69	0.0079
3	И-20 (без добавки) [1]	$y = 0.0500x + 12.29$	0.994	0	0	0.0089
4	Cu/T/A	$y = 0.0375x + 12.02$	0.995	-13.79	-18.22	0.0063
5	Cu/(A+T)	$y = 0.0393x + 12.43$	0.994	-10.29	-14.39	0.0066
6	Cu/T	$y = 0.0395x + 14.69$	0.997	-9.04	-1.86	0.0072
7	Cu	$y = 0.0412x + 15.09$	0.991	+2.65	-2.17	0.0083
8	Cu/A	$y = 0.0418x + 15.90$	0.985	+6.46	-1.40	0.0091

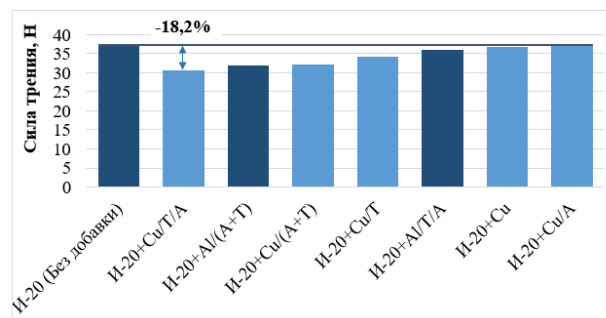


Рис. 1. Значение силы трения в трибосистеме при нагрузке *N* = 5кН, содержащей присадки (1 масс. %) на основе дисперсной меди, модифицированные в различных режимах

По развиваемым представлениям [1, 4] при приближении к режиму «сухого трения» (нагрузочное давление ≥ 40 МПа) антифрикционные свойства трибосистемы в значительной мере определяются свойствами поверхности твердой присадки. Поэтому снижение трения в системе в разы (табл. 1) при высоких давлениях вполне объяснимо с учетом различия поверхности присадок по гидрофобности и адгезии нанесенной пленки ПАВ к металлу [3–5]. Более скромные показатели снижения силы и коэффициента трения в системе с аналогичными присадками (рис. 1, табл. 2, 3) связаны с тем, что измерения названных характеристик на машине трения технически возможно при невысоких давлениях (не более 17 МПа). Усиление антифрикционного эффекта связано с ростом влияния поверхности твердой присадки при переходе от жидкофазного режима трения к граничному, и в дальнейшем к «сухому трению».

Необходимость исследования трибосистем в широком диапазоне нагрузочных давлений

Таблица 3. Зависимость величины коэффициента трения (f) от нагрузочного давления в диапазоне 50-500 кгс на машины трения ДМ-29М

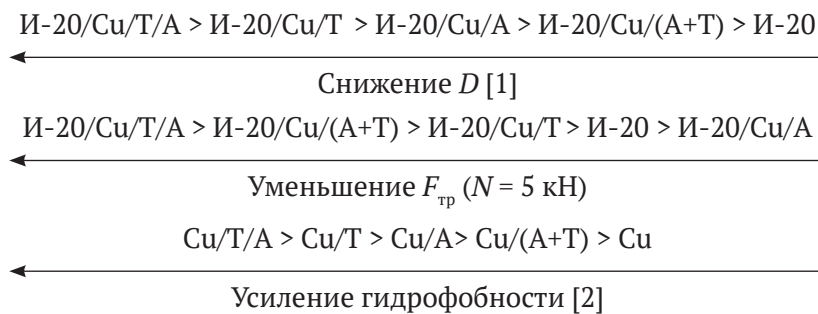
№	Добавка	f , 50 кгс	f , 100 кгс	f , 150 кгс	f , 250 кгс	f , 500 кгс
1	Al/(A+T)	0.0299	0.0173	0.0125	0.0086	0.0064
2	Al/T/A	0.0275	0.0164	0.0127	0.0091	0.0074
3	И-20	0.0308	0.0185	0.0134	0.0098	0.0077
4	Cu/T/A	0.0281	0.0167	0.0118	0.0084	0.0063
5	Cu/(A+T)	0.0291	0.0173	0.0125	0.0088	0.0066
6	Cu/T	0.0339	0.0193	0.0139	0.0098	0.0069
7	Cu	0.0339	0.0205	0.0146	0.0103	0.0075
8	Cu/A	0.0372	0.0209	0.0146	0.0105	0.0077

объясняется распространенностью применения нефтяного индустриального масла в промышленности для смазывания широкой номенклатуры станочного и горного оборудования, характеризующегося неравномерностью нагрузки на рабочий орган.

Зависимость между силой трения и нагрузкой для смазочных композиций с различными Cu-присадками на основе индустриального масла И-20 аппроксимирована линейной зависи-

ниях, с учетом испытания образцов в насыщенных парах воды сотни часов следует, что наиболее гидрофобным из изученных образцов является образец вида Cu/A/ГКЖ с последовательно хемосорбированным алкамоном и этилгидрид-силоксаном [2].

В результате анализа данных рис. 1 и табл. 1 и 2 получены ряды усиления антифрикционных и водоотталкивающих свойств медьсодержащих присадок:



мостью со степенью достоверности R^2 в диапазоне 0.985 – 0.997. Cu-добавки, которые максимально снижают силу и коэффициент трения в трибосистеме (Cu/T/A, Cu/(A+T)), соответствуют уравнениям с минимальными коэффициентами пропорциональности k (табл. 2). Полученные уравнения вида $y = kx + b$ аналогичны формуле закона граничного трения ($F_{\text{тр}} = k \cdot (N + F_{\text{мп}})$), где k – коэффициент трения, N – сила нормального давления (нагрузка), $F_{\text{мп}}$ – добавочная сила за счет межмолекулярного притяжения). $F_{\text{мп}}$ – минимальна для присадки Cu/T/A. Модифицирование меди позволяет регулировать величину $F_{\text{мп}}$ (табл. 2).

Изотермы адсорбции паров воды для большинства образцов на основе меди соответствуют виду изотерм III типа [2] согласно классификации Брунауэра, Деминга и Теллера [19–20]. Из данных, приведенных в более ранних исследова-

Как видно из сопоставления рядов, антифрикционное действие медных присадок в составе трибосистем увеличивается по мере роста гидрофобности последних. Тем не менее, просто нанесение гидрофобного вещества (А или Т) на дисперсный порошок меди (ПМС-1) не позволяет достигать высокого антифрикционного эффекта. Наилучшими антифрикционными свойствами обладают медные образцы, содержащие в поверхностном слое триамон с небольшими по размеру (C_1-C_2) органическими радикалами у атома азота. Это, очевидно, способствует тому, что молекулы Т относительно легко заполняют «прорехи» заводской стеариновой стабилизирующей пленки. Также благодаря стерической доступности атомов азота в триамоне создаются благоприятные условия для взаимодействия металл – азот, что усиливает адгезию ПАВ к металлу. В пользу вышеизложенного свидетель-

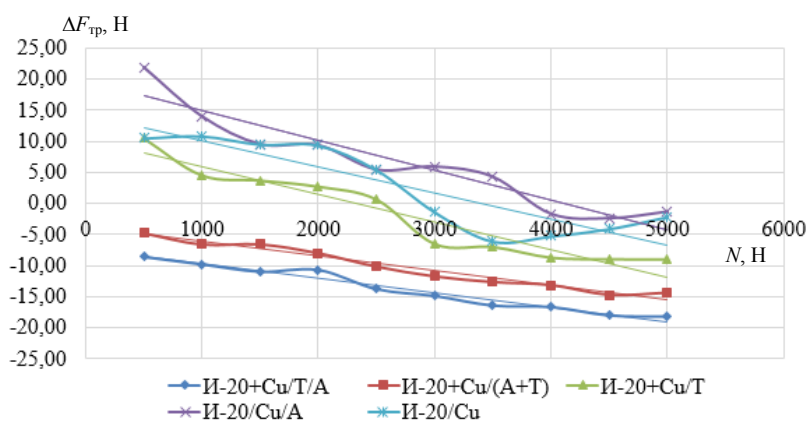


Рис. 2. Зависимость антифрикционного эффекта в трибосистеме от нагрузки для добавок на основе дисперсной меди ПМС-1, модифицированное в различных режимах

ствуют также трибологические характеристики образца Cu/A, обработанного одним алкамоном, добавка которого в состав масла не приводит к усилению антифрикционных свойств по сравнению с добавкой исходного медного порошка ПМС-1 (табл. 2).

В рамках данной работы для определения структурно-химических и нуклеофильно-электрофильных свойств молекул применялся метод квантово-химического моделирования в программном комплексе HyperChem. Определены следующие показатели молекулы: дипольный момент, распределение электростатического потенциала, энергии высшей заполненной молекулярной (ВЗМО) и низшей вакантной (НВМО)

молекулярной орбитали. Знание величины дипольного момента адсорбирующейся молекулы важно, чтобы оценить изменение межфазного потенциала и энергию взаимодействия адсорбата с твердой поверхностью [17, 21–23].

Дипольный момент олигомера этилгидридсилоксана соответствует значению 3.02 Д (табл. 4), а его направление показано пунктирной линией на рис. 3. Наиболее реакционноспособными в случае электростатического взаимодействия (физической адсорбции) являются атомы кислорода (0.66 эВ) органических радикалов. С целью определения нуклеофильных и электрофильных (донорно-акцепторных) свойств молекулы были определены энергии нижней вакант-

Таблица 4. Результаты квантово-химического моделирования активных веществ модификаторов

	ГКЖ-94	Алкамон	ТОМАМ
Дипольный момент [Д]	3.0	20.2	5.3
Энергия ВЗМО [эВ]	2.37	-13.10	-6.21
Энергия НВМО [эВ]	10.10	-1.95	0.38
Потенциал возбуждения молекулы ΔE [эВ]	7.23	11.15	6.59
Электрофильно-нуклеофильная характеристика	Нуклеофил	Электрофил	Нуклеофил

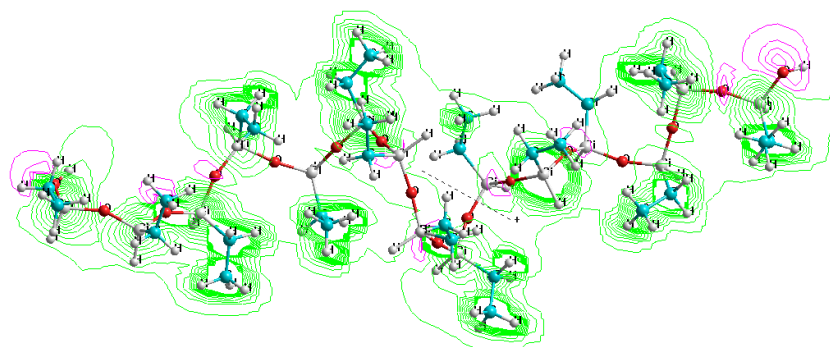


Рис. 3. Визуализация квантово-химической модели олигомера этилгидридсилоксана (n = 15) с распределением электростатического потенциала (атомы кремния – большие серые шары)

ной и высшей заполненной молекулярных орбиталей, которые составили 2.374 и 10.097 эВ соответственно (рис. 4). Поскольку энергия НВМО положительна, молекула олигомера этилгидридсилоксана – нуклеофил. Потенциал возбуждения молекулы составляет 7.233 эВ. Результаты аналогичного анализа других молекул представлены в табл. 4 для молекул активных веществ в составе препаратов на основе четвертичных аммониевых соединений – триамона (ТОМАМ) и алкамона.

Из табл. 5 видно, что наибольшим гидрофобным и антифрикционным эффектом обладают образцы, имеющие в составе поверхностного слоя комбинации модификаторов с различными нуклеофильно-электрофильными свойствами (Cu/A/ГКЖ, Cu/(A+T), Cu/T/A), что способствует химическому (электронному) взаимодействию в системе металл – нанесенные модификаторы, включая взаимодействие между нанесенными веществами. Следовательно, режимы модифицирования, включающие последовательную обработку гидрофобными составами с различными электрофильными свойствами, являются наиболее предпочтительными для получения высоко- и супергидрофобных материалов. Интересно, что модифицирование только одним типом модификатора (А, Т, ГКЖ) не позволяет достичь существенного усиления гидрофобности поверхности по сравнению с исходным медным порошком, по-видимому, из-за ограниченной возможности по стабилизации внешнего гидрофобного слоя поверхности. Комбинирование электрофильных и нуклеофильных модификаторов позволяет не только блокировать гидрофильные центры поверхности, но и добиться повышения устойчивости к внешним воздействиям в целом системы металл-нанесенные гидрофобные агенты.

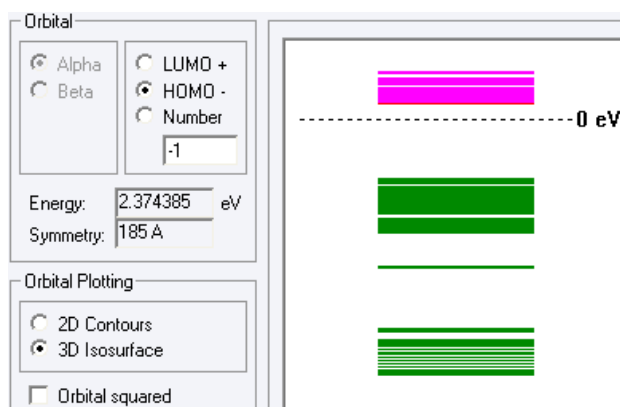


Рис. 4. Распределение молекулярных орбиталей молекулы олигомера этилгидридсилоксана (ГКЖ-94)

По А. А. Абрамзону усиление адгезии пленки ПАВ к твердой поверхности – залог ее успешной гидрофобизации и антифрикционного эффекта [24]. Возможность донорно-акцепторного взаимодействия металл – ЧСА, металл – гидриды кремния неоднократно доказывалась методами ИК- и РФЭ-спектроскопии [1, 25, 26].

Выводы

Впервые измерены фундаментальные трибологические характеристики (сила и коэффициент трения) для образцов на основе меди в составе масла И-20 и сопоставлены с гидрофобностью присадок и антифрикционными свойствами систем при высоких нагрузочных давлениях. В программном комплексе HyperChem проведено квантово-химическое моделирование молекул реагентов, используемых в процессе насаживания разноразмерных молекул четвертичных аммониевых соединений на металлы.

В рамках исследования изучены и определены нуклеофильно-электрофильные свойства молекул активных веществ модификаторов по-

Таблица 5. Сопоставление средних значений величины сорбции паров воды ($P_{H_2O}/P_s = 0.98 \pm 0.02$) во временном интервале $24 \leq t \leq 216$ ч и изменения силы трения для разных образцов с электрофильно-нуклеофильными свойствами веществ-модификаторов

Образец	$a_{cp}, \%$	$\Delta F_{тр} (N = 5кН), \%$	Электрофильно-нуклеофильные характеристика веществ-модификаторов (энергия НВМО, эВ)
Cu/A/ГКЖ	0.396	–	Электрофил (–1.95) + Нуклеофил (10.10)
Cu/T/A	0.491	–18.2	Нуклеофил (0.38) + Электрофил (–1.95)
Cu/(A+T)	0.507	–14.3	Нуклеофил (0.38) + Электрофил (–1.95)
Cu/A	0.521	–1.4	Электрофил (–1.95)
Cu/ГКЖ	0.532	–	Нуклеофил (10.10)
Cu	0.534	–2.2	–
Cu/T	0.568	–1.4	Нуклеофил (0.38)

верхности металлов методами квантово-химического моделирования. Свойства молекул сопоставлены с сорбционными характеристиками модифицированных металлов и антифрикционными свойствами в составе индустриального масла. Проведено сравнение донорно-акцепторных свойств молекул с адсорбционными характеристиками поверхности дисперсных металлов. С учетом более ранних исследований в области модифицирования дисперсных металлов и полученных в работе данных по антифрикционным свойствам в составе индустриального масла И-20 установлена связь между различными режимами модифицирования и гидрофобностью поверхности дисперсных металлов. Получены ряды усиления нуклеофильных/электрофильных свойств и дипольного момента для использованных модификаторов. Предложены рекомендации по применению модификаторов на практике.

Заявленный вклад авторов

Сырков А. Г. – научное руководство, редактирование (40 %). Кабиров В. Р. – экспериментальная работа, подготовка материалов (40 %). Помогайбин А. П. – техническая поддержка исследования (10 %). Нго Куок Кхань – работа с литературными источниками, техническая поддержка (10 %).

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. Сырков А. Г., Бажин В. Ю., Мустафаев А. С. Нанотехнология и наноматериалы. *Физические и минерально-сырьевые аспекты*. СПб.: Политех-Пресс; 2019. 244 с.
2. Сырков А. Г., Плескунов И. В., Кавун В. С., Тарабан В. В., Кущенко А. Н. Изменение сорбционных свойств дисперсной меди, содержащей в поверхностном слое аммониевые соединения, при длительном взаимодействии с парами воды. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 146–154. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/725>
3. Силиванов М. О. *Адсорбционные и кислотно-основные свойства металлов, содержащих на поверхности органогидридсилоксан и аммониевые соединения и их влияние на антифрикционный эффект*. Дисс. ... канд. хим. наук / СПб: СПбГТИ (ТУ); 2018.

108 с. Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01008716048>

4. Syrkov A. G., Silivanov M. O., Sychev M. M., Rozhkova N. N. Alteration of the acid-base properties of the oxidized surface of disperse aluminum during the adsorption of ammonium compounds and the antifriction effect. *Glass Physics and Chemistry*. 2018;44(5): 474–479. <https://doi.org/10.1134/s1087659618050206>

5. Ремзова Е. В. *Нелинейность химико-органических свойств поверхностно-модифицированных металлов и гетерогенных систем на их основе*. Дисс. ... канд. хим. наук / Воронеж: Воронежский государственный университет; 2013. 140 с. Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01005058782>

6. Slobodov A. A., Syrkov A. G., Yachmenova L. A., Prokopchuk N. R., Kavun V. S. Effect of temperature on solid-state hydride metal synthesis according to thermodynamic modeling. *Journal of Mining Institute*. 2019;239(5): 550–555. <https://doi.org/10.31897/pmi.2019.5.550>

7. Плескунов И. В., Прокопчук Н. Р., Сырков А. Г., Кабиров В. Р. Водоотталкивающие свойства порошка меди, модифицированного аммониевыми соединениями при длительном взаимодействии с насыщенными парами воды. *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2019;2: 98–105. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=40802132>

8. Korobochkin V. V., Potgieter J. H., Usoltseva N. V., Dolina A. S., An V. V. Thermal preparation and characterization of nanodispersed copper-containing powders produced by non-equilibrium electrochemical oxidation of metals. *Solid State Sciences*, 2020;108: 106434. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106434>

9. Inamdar A. I., Pathak A., Usman M., Chiou K. R., Tsai P. H., Mendiratta S., Lu K. L. Highly hydrophobic metal-organic framework for self-protecting gate dielectrics. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020;8(24): 11958–11965. <https://doi.org/10.1039/d0ta00605j>

10. Berezhnoi Y. M., Lipkin V. M., Likhota A. D. The influence of polyelectrolytes on the properties of ultramicro and nanosized powders of copper. *Materials Science Forum*. 2018;945: 505–508. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.945.505>

11. Хананашвили Л. М., Андрианов К. А. *Технология элементоорганических мономеров и олигомеров*. М.: Химия; 1983. 380 с.

12. Ignat'ev V. M., Emel'yanova N. S., Sanina N. A. Quantum chemical modeling in the system polyvinylpyrrolidone—cation of the dinitrosyl iron complex. *Russian Chemical Bulletin*. 2020;69(12): 2265–2269. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-3045-7>

13. Грибанов Е. Н., Марков О. И., Хрипунов Е. Н. Квантово-химическое моделирование кластеров

на основе висмута. *Физика и механика материалов*. 2020;43(1): 72–83. https://doi.org/10.18720/MPM.4312020_9

14. St. John P. C., Guan Y., Kim Y., Etz B. D., Kim S., Paton R. S. Quantum chemical calculations for over 200,000 organic radical species and 40,000 associated closed-shell molecules. *Scientific Data*. 2020;7(1): 244. <https://doi.org/10.1038/s41597-020-00588-x>

15. Grambow C. A., Li Y. P., Green W. H. Accurate thermochemistry with small data sets: A bond additivity correction and transfer learning approach. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2019;123(27): 5826–5835. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b04195>

16. Kumer A., Sarker M., Paul S. The theoretical investigation of HOMO, LUMO, thermophysical properties and QSAR study of some aromatic carboxylic acids using HyperChem programming. *International Journal of Chemistry and Technology*. 2019;3(1): 26–37. <https://doi.org/10.32571/ijct.478179>

17. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир; 1990. 383 с.

18. Нечаев И. В., Введенский А. В. Квантово-химическое моделирование взаимодействия в системе MeN(H₂O)M (Me = Cu, Ag, Au; N = 1–3, M = 1, 2). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 105–115. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/722>

19. Ким А. М. *Органическая химия*. Новосибирск: Издательство Новосибирского ун-та; 2002. 844 с.

20. Lowell S., Shields J. E. Adsorption isotherms. In: *B. S. Powder Surface Area and Porosity*. Dordrecht: Springer; 1984. 320 p. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5562-2_3

21. Робертс М., Макки Ч. *Химия поверхности раздела металл–газ*. М.: Мир; 1981. 359 с.

22. Салем Р. Р. *Физическая химия: Начала теоретической электрохимии*. М.: Ленанд; 2021. 320 с.

23. Pozhidaeva S. V., Ageeva L. S., Ivanov A. M. Comparative analysis of zinc and tin oxidation with acids at room temperatures. *Journal of Mining Institute*. 2018;235(1): 38–46. <https://doi.org/10.31897/pmi.2019.1.38>

24. Абрамзон А. А. *Поверхностноактивные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение*. Л.: Химия; 1988. 200 с.

25. Hussein O. A., Khudhair D. M., Aljbar A. A. A. IR spectroscopic study of triiodosilane (SiI₃) by using semi-empirical quantum program. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021;1818 (1): 012014. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1818/1/012014>

26. Pleskunov I. V., Syrkov A. G., Kabirov V. R. Quantum-chemical modeling of quaternary ammonium compounds for modification of metal surface (Book Chapter). In: *New Materials: preparation, properties and applications in the aspect of nanotechnology*. New York: Nova Science Publishers, Inc; 2020. p. 75–84.

Информация об авторах

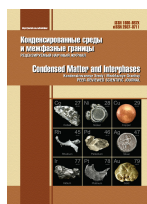
Сырков Андрей Гордианович, д. т. н., профессор кафедры общей и технической физики Санкт-Петербургского горного университета, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: Syrkov_AG@pers.spmi.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6152-6012>.

Кабиров Вадим Рафаилович, аспирант кафедры физической химии, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: vkabirov1@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1842-3733>.

Помогайбин Александр Павлович, магистрант кафедры автоматизации технологических процессов и производств, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: Pomogaibin.sasha@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7325-0682>.

Нго Куок Кхань, аспирант кафедры химических технологий и переработки энергоносителей, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: ngoquockhanh292@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6742-317X>.

Поступила в редакцию 29.04.2021; одобрена после рецензирования 20.05.2021; принята к публикации 15.06.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.



Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

АННОТАЦИИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

Review

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>

Zirconium dioxide. Review

P. P. Fedorov✉, E. G. Yarotskaya

*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
38 Vavilova str., GSP-1, Moscow 119991, Russian Federation*

Abstract

A review of zirconium dioxide or zirconia ZrO_2 is presented. The finding of zirconium compounds in nature, the physical and chemical properties of ZrO_2 are given, the polymorphism of zirconium oxide, and the phase diagrams of systems with its participation are considered. The areas of application of zirconia compounds are highlighted: automotive industry, electronics industry, energy and industrial ecology, equipment manufacturing and mechanical engineering the production of zirconium-based refractories, ceramics, enamels, glass, superhard materials, applications in medicine, nuclear energetics, and many others areas of human activity. Cubic modification of zirconium dioxide, stabilized by oxides of rare earth elements, is a jewelry stone (fianite). Partially stabilized zirconium dioxide is a versatile structural material with very high resistance to crack propagation. Solid solutions of REE oxides, especially scandium, have a high oxygen conductivity, which is used in sensors for measuring the partial pressure of oxygen and in fuel cells. Attention is paid to heat-resistant oxide ceramic materials with low thermal conductivity used in the quality of heat-resistant coatings. Considerable attention was paid to the second most important mineral of zirconia - baddeleyite (ZrO_2). Baddeleyite is widely used in the production of refractory materials. It is mined for the production of metallic zirconium. The achievements of Soviet and Russian scientists in the development of technologies for the production of fianite and artificial baddeleyite are presented.

Keywords: Fianite, Baddeleyite, Zircon, Ceramics, Solid solutions, Oxides of rare earth elements, Phase diagrams, Inert matrix nuclear fuel

Acknowledgments: the authors are grateful to M. A. Borik, Yu. I. Golovin, V.V. Gusarov, O. V. Almyasheva, E. V. Polyansky for the discussion and E. V. Chernova for help in preparing the manuscript.

For citation: Fedorov P. P., Yarotskaya E. G. Zirconium dioxide. Review. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>

Для цитирования: Федоров П. П., Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>

Information about the authors

Pavel P. Fedorov, DSc in Chemistry, Professor, Chief Researcher of 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>.

Evgeniya G. Yarotskaya, PhD in Chemistry, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation; e-mail: yar461@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6704-1964>.

✉ Pavel P. Fedorov e-mail: ppfedorov@yandex.ru

© Fedorov P. P., Yarotskaya E. G., 2021



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.



Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannyye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3428>

Study of the formation of structures in solutions of chitosan – polyvinyl alcohol polymer blends

R. M. Akhmetkhanov, V. V. Chernova, A. S. Shurshina, M. Yu. Lazdina, E. I. Kulish✉

*Bashkir State University,
32, Zaki Validi str., Ufa 450076, Russian Federation*

Abstract

The aim of this work was the investigation of the formation of structures in solutions of individual polymers, as well as their blends with each other in buffer solvents with different values of pH. In this study we used a sample of chitosan (degree of deacetylation ~ 84 %, $M = 130,000$), which is a polycation when dissolved, and polyvinyl alcohol ($\rho = 1.25 \text{ g/cm}^3$, $M = 5000$). Buffer systems based on acetic acid and sodium acetate with $\text{pH} = 3.8, 4.25$, and 4.75 were used as solvents. Viscosimetry was used to determine the intrinsic viscosity, the degree of structuring, and the Huggins constant. The Kriegerbaum method was used to determine the nature of the aggregates formed by the blend of the studied polymers.

In the course of the research, it was shown that an increase in the pH of the acetate buffer used as a solvent was accompanied by a compression of the macromolecular coil (a decrease in intrinsic viscosity values), a deterioration in the quality of the solvent (an increase in Huggins constant values), and an increase in the degree of polymer aggregation in a solution for chitosan polyelectrolyte. At the same time for a solution of polyvinyl alcohol the pH of the buffer practically did not affect the nature of the polymer-solvent interaction. It has been proved that polymer blends are characterized by an increase in aggregation processes and a decrease in the thermodynamic quality of the solvent in comparison with solutions of individual polymers. The size of the “combined” macromolecular coil, characterized by the intrinsic viscosity value for the polymer blend, which can be both above (buffer solvent with $\text{pH} = 3.80$) and below (buffer solvent with $\text{pH} = 4.25$ and 4.75) additive values, changed depending on the type of formed polymer-polymer aggregates (homo- or hetero-). It was established that the type of aggregates (homo- or hetero-) formed in solutions of polymer blends was determined not only by the thermodynamic quality of the used solvents, but also by the concentration of the polymers in the initial solutions.

Keywords: Polymer blends, Viscometry, Structure formation, Chitosan, Polyvinyl alcohol**For citation:** Akhmetkhanov R. M., Chernova V.V., Shurshina A.S., Lazdina M. Yu., Kulish E. I. Study of the formation of structures in solutions of chitosan – polyvinyl alcohol polymer blends. *Kondensirovannyye sredyimezhfaznyegranitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 188–195. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3428>**Для цитирования:** Ахметханов Р. М., Чернова В. В., Шуршина А. С., Лаздина М. Ю., Кулиш Е. И. Исследование структурообразования в растворах смесей полимеров хитозан – поливиниловый спирт. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 188–195. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3428>

Information about the authors

Rinat M. Akhmetkhanov, DSc in Chemistry, Associate Professor, Dean, Bashkir State University, Ufa, Russian Federation; e-mail: rimasufa@rambler.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0016-0218>.

Valentina V. Chernova, PhD in Chemistry, Associate Professor, Bashkir State University, Ufa, Russian Federation; e-mail: my_life82@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3443-8911>.

Angela S. Shurshina, PhD in Chemistry, Associate Professor, Bashkir State University, Ufa, Russian Federation; e-mail: anzhela_murzagal@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6737-7265>.

Mariya Yu. Lazdina, student, Bashkir State University, Ufa, Russian Federation; e-mail: mashalazdina@mail.ru.

Elena I. Kulish, DSc in Chemistry, Professor, Head of Department, Bashkir State University, Ufa, Russian Federation; e-mail: onlyalena@mail.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6240-0718>.

✉ Elena I. Kulish, e-mail: onlyalena@mail.ru

© R. M. Akhmetkhanov, V. V. Chernova, A. S. Shurshina, M. Yu. Lazdina, E. I. Kulish, 2021



Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3429>

Sol-gel synthesis, crystal structure and magnetic properties of nanocrystalline praseodymium orthoferrite

Bui Xuan Vuong¹, Nguyen Anh Tien²✉

¹Faculty of Natural Sciences, Sai Gon University,
Ho Chi Minh City 700000, Vietnam

²Faculty of Chemistry, Ho Chi Minh City University of Education,
Ho Chi Minh City 700000, Vietnam

Abstract

In this work, nano-sized crystalline praseodymium orthoferrite was successfully synthesized via sol-gel method using water – methanol co-solvent. Single-phase PrFeO₃ nanoparticles were formed after annealing the precursors at 650, 750, 850, and 950 °C during 60 min. The crystal size, lattice volume and coercivity (H_c) of nanocrystalline PrFeO₃ increase with the annealing temperature. The obtained praseodymium orthoferrite exhibited paramagnetic properties with $H_c = 28 - 34$ Oe.

Keywords: Sol-gel synthesis, Methanol, Praseodymium orthoferrite, Magnetic property

For citation: Bui X. V., Nguyen A. T. Sol-gel synthesis, crystal structure and magnetic properties of nanocrystalline praseodymium orthoferrite. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 196–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3429>

Для цитирования: Буи Х. В., Нгуен А. Т. Золь-гель синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства нанокристаллического ортоферрита празеодима. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 196–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3429>

Information about the authors

Xuan Vuong Bui, PhD in Chemistry, Lecturer of Faculty of Natural Sciences, Sai Gon University, Ho Chi Minh City, Vietnam; e-mail: bxvuong@sgu.edu.vn. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3757-1099>.

Anh Tien Nguyen, PhD in Chemistry, Chief of General and Inorganic Chemistry Department, Ho Chi Minh City University of Education, Vietnam; E-mail: tienna@hcmue.edu.vn. ORCID iD: <http://orcid.org/0000-0002-4396-0349>.

✉ Nguyen Anh Tien, e-mail: tienna@hcmue.edu.vn

© Bui Xuan Vuong, Nguyen Anh Tien, 2021



Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannyye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3430>

Growing epitaxial layers of InP/InGaAsP heterostructures on the profiled InP surfaces by liquid-phase epitaxy

M. G. Vasil'ev[✉], A. M. Vasil'ev, A. D. Izotov[✉], Yu. O. Kostin, A. A. Shelyakin

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 31 Leninsky prospekt, Moscow 119991, Russian Federation

Abstract

The effect of various planes was studied when growing epitaxial layers by liquid-phase epitaxy (LPE) on the profiled InP substrates. The studies allowed obtaining buried heterostructures in the InP/InGaAsP system and creating highly efficient laser diodes and image sensors.

It was found that protruding mesa strips or in-depth mesa strips in the form of channels formed by the {111}A, {111}B, {110}, {112}A, or {221}A family of planes can be obtained with the corresponding selection of an etching agent, strip orientation, and a method of obtaining a masking coating. It was noted that in the case of the polarity of axes being in the direction of <111>, the cut of mesa strips was conducted along the most densely packaged planes. This cut led to the difference in rates of both chemical etching and epitaxial burying of profiled surfaces.

The cut was made along the planes at a low dissolution rate {111}A for a sphalerite lattice, to which the studied material, indium phosphide, belongs. Analysis of planes {110} and $\bar{1}10$ showed that the location of the most densely packaged planes {111}A and {111}B relative to them is different.

Keywords: Heterostructures, Laser diodes, Indium phosphide, Buried heterostructures, Channel in the substrate

Acknowledgements: the work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russia as part of the state assignment of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Vasil'ev M. G., Vasil'ev A. M., Izotov A. D., Kostin Yu. O., Shelyakin A. A. Growing epitaxial layers of InP/InGaAsP heterostructures on the profiled InP surfaces by liquid-phase epitaxy. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 204–211. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3430>

Для цитирования: Васильев М. Г., Васильев А. М., Изотов А. Д., Костин Ю. О., Шелякин А. А. Выращивание эпитаксиальных слоев гетероструктур InP/InGaAsP на профилированных поверхностях InP методом жидкофазной эпитаксии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 204–211. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3430>

Information about the authors

Mikhail G. Vasil'ev, DSc in Technical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Semiconductor and Dielectric Materials, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, e-mail: mgvas@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4279-1707>.

Anton M. Vasil'ev, Researcher Fellow, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, e-mail: toto71@bk.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9901-5856>.

Alexander D. Izotov, DSc in Chemistry, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences, Chief Researcher at the Laboratory of Semiconductor and Dielectric Materials, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, e-mail: izotov@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4639-3415>.

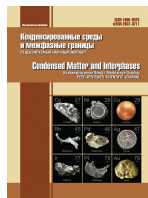
✉ Mikhail G. Vasil'ev, e-mail: mgvas@igic.ras.ru

✉ Alexander D. Izotov, e-mail: izotov@igic.ras.ru

© Vasil'ev M. G., Vasil'ev A. M., Izotov A. D., Kostin Yu. O., Shelyakin A. A., 2021

Yuriy O. Kostin, PhD in Technical Science, Senior Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, e-mail: mgvas@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8172-3988>.

Alexey A. Shelyakin, PhD in Technical Science, Senior Researcher at the Laboratory of Semiconductor and Dielectric Materials, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, e-mail: mgvas@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0028-005X>



ISSN 1606-867X (Print)
ISSN 2687-0711 (Online)

Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3431>

Anomalous behaviour of dynamic electrical conductivity in semiconductor ferroelectric ceramics near the phase transition temperature

G. S. Grigoryan✉, A. M. Solodukha

Voronezh State University,
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The article presents the results of a study of the electrical properties of semiconductor perovskite ceramics based on a solid solution of barium-strontium titanate with the addition of the rare earth element of cerium with the initial formula $Ba_{1-x}Sr_xCe_yTiO_3$ ($x = 0.05$, $y = 0.003$). A scanning electron microscope was used to obtain images of the sample surfaces and the elemental composition data. The measurements were performed by impedance spectroscopy in the temperature range of 348–385 K in the frequency range of 10^2 – 10^6 Hz using an LCR metre. It was found that there is an anomalous behaviour in the dynamic electrical conductivity of the samples in the temperature range close to the ferroelectric-paraelectric phase transition. This is expressed by a decrease in the value of the real part of the dynamic conductivity with an increase in frequency. An analysis of the simplified equivalent circuit of the intergranular barrier showed that this anomaly can be explained by introducing an inductive element into the circuit. This element can be considered a “negative capacitance element”. Following the results of the study, a conclusion was made about the generalised character of the phenomenon.

Keywords: Semiconductor ceramics, Impedance spectroscopy, Negative capacitance effect, Posistor

Acknowledgements: The authors are grateful to the Centre for the Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University for qualified assistance in conducting structural studies.

For citation: Grigoryan G. S., Solodukha A. M. Anomalous behaviour of dynamic electrical conductivity in semiconductor ferroelectric ceramics near the phase transition temperature. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy=Condensed Matter and Interphases*. 2021; 23 (2): 212–217. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3431>

Для цитирования: Григорян Г. С., Солодуха А. М. Аномальное поведение динамической электропроводности в полупроводниковой сегнетоэлектрической керамике вблизи температуры фазового перехода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 212–217. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3431>

Information about the authors

Gevorg S. Grigoryan, PhD in Physics and Mathematics, Department of Experimental Physics, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: gri7287@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9850-8341>.

Alexander M. Solodukha, DSc in Physics and Mathematics, Professor at the Department of Experimental Physics, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: asn2@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4373-3883>.

✉ Gevorg S. Grigoryan, e-mail: gri7287@yandex.ru

© G. S. Grigoryan, A. M. Solodukha, 2021



Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannyye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3432>

On the limitations of the applicability of Young's equations temperature

M. P. Dokhov *Kabardino-Balkarian State Agricultural University named after V. M. Kokov
1“V” Prospekt Lenina, Nalchik 360030, Kabardino-Balkarian Republic, Russian Federation*

Abstract

The article uses the thermodynamics of interfacial phenomena to justify the fact that Young's equations can correctly describe the three-phase equilibrium with any type of interatomic bonds.

Wetting, adhesion, dissolution, surface adsorption, and other surface phenomena are important characteristics, which largely determine the quality and durability of materials, and the development of a number of production techniques, including welding, soldering, baking of metallic and non-metallic powders, etc. Therefore, it is important to study them.

Using experimental data regarding surface energies of liquids (melts) and contact angles available in the literature, we calculated the surface energies of many solid metals, oxides, carbides, and other inorganic and organic materials without taking into account the amount of the interfacial energy at the solid-liquid (melt) interface. Some researchers assumed that in case of an acute contact angle the interfacial energy is low. Therefore, they neglected it and assumed it to be zero. Others knew that this value could not be measured, that is why they measured and calculated the difference between the surface energy of a solid and the interfacial energy of a solid and a liquid (melt), which is equal to the product of the surface energy of this liquid by the cosine of the contact angle. It is obvious that these methods of determining the surface energy based on such oversimplified assumptions result in poor accuracy.

Through the use of examples this paper shows how the surface energies of solids were previously calculated and how the shortcomings of previous calculations can be corrected.


Keywords: Surface energy, Interfacial energy, Wetting angle, Nickel, Cobalt, Graphite, Titanium carbide

For citation: Dokhov M. P. On the limitations of the applicability of Young's equations. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 218–222. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3432>

Для цитирования: Дохов М. П. О пределах применимости уравнений Юнга. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 218–222. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3432>

Information about the author

Magomed Pashevich Dokhov, DSc in Technical Sciences, Professor, Department of Technical Mechanics and Physics, Kokov Kabardino-Balkarian State Agricultural University, Nalchik, Kabardino-Balkarian Republic, Russian Federation; e-mail: innagubachikova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3224-9850>.

 Magomed Pashevich Dokhov, e-mail: innagubachikova@mail.ru
© M. P. Dokhov, 2021



Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3433>

The structure of carbon nanotubes in a polymer matrix

G. V. Kozlov¹, Gas. M. Magomedov², Gus. M. Magomedov², I. V. Dolbin¹✉¹*Kabardino-Balkarian State University named after H. M. Berbekov,
173 Chernyshevsky str., Nalchik 360004, Kabardafterino-Balkarian Republic, Russian Federation*²*Dagestan State Pedagogical University,
57 Yaragского ul., Makhachkala 367003, the Republic of Dagestan, Russian Federation*

Abstract

We carried out an analytical structural analysis of interfacial effects and differences in the reinforcing ability of carbon nanotubes for polydicyclopentadiene/carbon nanotube nanocomposites with elastomeric and glassy matrices. In general, it showed that the reinforcing (strengthening) element of the structure of polymer nanocomposites is a combination of the nanofiller and interfacial regions. In the polymer matrix of the nanocomposite, carbon nanotubes form ring-like structures. Their radius depends heavily on the volume content of the nanofiller. Therefore, the structural reinforcing element of polymer/carbon nanotube nanocomposites can be considered as ring-like formations of carbon nanotubes coated with an interfacial layer. Their structure and properties differ from the characteristics of the bulk polymer matrix. According to this definition, the effective radius of the ring-like formations increases by the thickness of the interfacial layer. In turn, the level of interfacial adhesion between the polymer matrix and the nanofiller is uniquely determined by the radius of the specified carbon nanotube formations. For the considered nanocomposites, the elastomeric matrix has a higher degree of reinforcement compared to the glassy matrix, due to the thicker interfacial layer. It was shown that the ring-like nanotube formations could be successfully modelled as a structural analogue of macromolecular coils of branched polymers. This makes it possible to assess the effective (true) level of anisotropy of this nanofiller in the polymer matrix of the nanocomposite. When the nanofiller content is constant, this level, characterised by the aspect ratio of the nanotubes, uniquely determines the degree of reinforcement of the nanocomposites.

Keywords: Nanocomposite, Carbon nanotubes, Structure, Interfacial layer, Ring-like formations, Reinforcement degree**For citation:** Kozlov G. V., Magomedov Gas. M., Magomedov Gus. M., Dolbin I. V. The structure of carbon nanotubes in a polymer matrix. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 223–228. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3433>Для цитирования: Козлов Г. В., Магомедов Гас. М., Магомедов Гус. М., Долбин И. В. Структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 223–228. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3433>*Georgii V. Kozlov*, Senior Research Fellow, Kabardino-Balkarian State University named after H. M. Berbekov, Nalchik, Kabardino-Balkarian Republic, Russian Federation; e-mail: i_dolbin@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9503-9113>.*Gasan M. Magomedov*, DSc in Physics and Mathematics, Professor, Head of the Department of Physics and Teaching Methods, Dagestan State Pedagogical University, Makhachkala, the Republic of Dagestan, Russian Federation; e-mail: gasan_mag@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1278-9278>.*Gusein M. Magomedov*, PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor, Professor at the Department of Professional Pedagogy, Technology, and Teaching Methods, Dagestan State Pedagogical University, Makhachkala, the Republic of Dagestan, Russian Federation; e-mail: mgusein@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5525-5970>.*Igor V. Dolbin*, PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of Organic Chemistry and High-Molecular Compounds, Kabardino-Balkarian State University named after H. M. Berbekov, Nalchik, Kabardino-Balkarian Republic, Russian Federation; e-mail: i_dolbin@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9148-2831>.✉ Igor V. Dolbin, e-mail: i_dolbin@mail.ru

© Kozlov G. V., Magomedov Gas. M., Magomedov Gus. M., Dolbin I. V., 2021



Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3434>

Features of the discharge of zinc in the background solution of sodium sulphate under stirring conditions

A. V. Kolesnikov✉, E. I. Ageenko

*Chelyabinsk State University,
129 ul. Brat'yev Kashirinykh, Chelyabinsk 454001, Russian Federation*

Abstract

The production technology of hydrometallurgical zinc uses various surfactants to thicken pulps, stabilise the electrolysis process, and obtain high-quality cathode deposits. Numerous researches were conducted to study the cathodic and anodic processes in a wide range of the composition of aqueous solutions using various solid electrodes in the absence of intense stirring of the electrolyte and with a high contribution of the migration component of the discharge of metals. This approach to the study of the surfactants' influence rarely provided a high degree of statistical reliability in observing the effect of differently charged surfactants on electrode processes, which is of great importance in the hydrometallurgical production of zinc. In this work, the task was to practically eliminate the contribution of the migration component due to the following factors: conducting electrolysis in a background solution of sodium sulphate, organising electrolyte stirring, performing calculations of current densities at the beginning of electrolysis, and establishing polarisation curves at an increased potential sweep rate from 20 to 100 mV/s. This approach provided a greater degree of statistical reliability in presenting the mechanism of the effect of additions of cationic and anionic surfactants during the stage of zinc discharge on a solid electrode, which was the purpose of the article.

Electrolysis was conducted in the potential range from -1050 to -1250 mV relative to the silver chloride electrode (AgCl/Ag) in the presence of a background sodium sulphate solution (0.5 M of Na₂SO₄ solution) containing 0.005, 0.0125, and 0.025 M ZnSO₄ with the introduction of high-molecular surfactants: cationic and anionic coagulants (floculants) and foaming agents (lignosulphonate – LSTP).

During the electrolysis in a background solution of sodium sulphate with stirring, it was found that the process of discharge of zinc ions on a solid electrode occurs in a mixed-kinetic mode. It was shown that positively charged additives, such as lignosulphonate and cationic coagulant (floculant) Besfloc K6645, have a negative effect on the dynamics of zinc cation discharge, while negatively charged Besfloc K4034 has practically no effect. The approach proposed in this work allows evaluating the influence of additions of cationic and anionic surfactants on the stage of zinc discharge on a solid electrode, which was the practical and scientific value of this work.

Keywords: Zinc, Current density, Potential, Polarisation, Coagulant, Lignosulphonate, Sodium sulphate, Electrode

For citation: Kolesnikov A. V., Ageenko E. I. Features of the discharge of zinc in the background solution of sodium sulfate under stirring conditions. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 229–235. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3434>

Для цитирования: Колесников А. В., Агеенко Е. И. Особенности разряда цинка в фоновом растворе сульфата натрия в условиях перемешивания. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 229–235. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3434>

Information about the authors

Alexander V. Kolesnikov, DSc in Chemistry, Senior Researcher, Head of the Department of Analytical and Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation; e-mail: avkzinc@csu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9747-1241>.

Egor I. Ageenko, Assistant, Department of Analytical and Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation; e-mail: ag-40@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2701-9831>.

✉ Alexander V. Kolesnikov, e-mail: avkzinc@csu.ru
© Kolesnikov A.V., Ageenko E. I., 2021



Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3435>

Phase relations in the CuI-SbSI-SbI₃ composition range of the Cu-Sb-S-I quaternary system

P. R. Mammadli^{1,2}✉, V. A. Gasymov², G. B. Dashdiyeva³, D. M. Babanly^{1,2}

¹Azerbaijan State Oil and Industry University, French - Azerbaijani University, 183 Nizami str., Baku AZ-1010, Azerbaijan

²Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the Azerbaijan National Academy of Sciences, 113 H. Javid ave., Baku AZ-1143, Azerbaijan

³Baku Engineering University, 120 Hasan Aliyev str., Baku AZ-0102, Azerbaijan

Abstract

The phase equilibria in the Cu-Sb-S-I quaternary system were studied by differential thermal analysis and X-ray phase analysis methods in the CuI-SbSI-SbI₃ concentration intervals. The boundary quasi-binary section CuI-SbSI, 2 internal polythermal sections of the phase diagram, as well as, the projection of the liquidus surface were constructed. Primary crystallisation areas of phases, types, and coordinates of non- and monovariant equilibria were determined. Limited areas of solid solutions based on the SbSI (β -phase) and high-temperature modifications of the CuI (α_1 - and α_2 - phases) were revealed in the system. The formation of the α_1 and α_2 phases is accompanied by a decrease in the temperatures of the polymorphic transitions of CuI and the establishment of metatectic (375°C) and eutectoid (280°C) reactions. It was also shown, that the system is characterised by the presence of a wide immiscibility region that covers a significant part of the liquidus surface of the CuI and SbSI based phases.

Keywords: Copper (I) iodide, Antimony iodide, Antimony sulfoiodide, Cu-Sb-S-I system, Phase diagram, Solid solutions

Acknowledgements: the work has been partially supported by the Science Development Foundation under the President of the Republic of Azerbaijan, a grant № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

For citation: Mammadli P. R., Gasymov V. A., Dashdiyeva G. B., Babanly D. M. Phase relations in the CuI-SbSI-SbI₃ composition range of the Cu-Sb-S-I quaternary system. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 236–244. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3435>

Для цитирования: Маммадли П. Р., Гасымов В. А., Дашдиева Д. Б., Бабанлы Д. М. Фазовые равновесия в области составов CuI-SbSI-SbI₃ системы Cu-Sb-S-I. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 236–244. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3435>

Information about the authors

Parvin R. Mammadli, PhD student in Chemistry, a Chemistry Teacher at French-Azerbaijani University, Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan; e-mail: parvin.mammadli@ufaz.az. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8062-1485>.

Vagif A. Gasymov, PhD in Chemistry, Assistance Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: v-gasymov@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6233-5840>.

Ganira B. Dashdiyeva, PhD in Chemistry, Chemistry Teacher, Baku Engineering University, Baku, Azerbaijan; e-mail: ganira.dasdiyeva@mail.ru.

Dunya M. Babanly, DSc in Chemistry, Coordinator of the Chemistry Department, Lecturer at French-Azerbaijani University, Senior Researcher of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: dunya.babanly@ufaz.az. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8330-7854>

✉ Parvin Rovshan Mammadli, e-mail: parvin.mammadli@ufaz.az

© Mammadli P. R., Gasymov V. A., Dashdiyeva G. B., Babanly D. M., 2021



Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannyye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3436>

Gender differences in lipid metabolism

V. O. Mittova✉, **A. O. Khoroshikh**, **O. V. Zemchenkova**, **S. V. Ryazantsev**, **O. V. Maslov**, **E. V. Korzh**,
L. S. Rysnaya-Lokinskaya, **V. V. Alabovsky***Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko of the Ministry of Health of the Russian Federation,
10 Studencheskaya str., Voronezh 394036, Russian Federation*

Abstract

The search for early markers of atherosclerosis is an effective method for providing personalized medicine allowing the prevention of the progression of this pathology. The aim of this study was the determination of the total indices of dyslipidemia and the identification of the gender indices of the extended lipid profile in the population of residents of the Southern and Central Federal Districts (Voronezh, Belgorod, Lipetsk, Kursk and Rostov regions) for the identification of early markers of atherogenicity. In a simultaneous clinical study, involving 339 patients (mean age 48 years), the concentrations of total cholesterol, triglycerides, LDL (low density lipoproteins), HDL (high density lipoproteins), apolipoproteins B and A1, the ApoB/ApoA1 ratio and the atherogenic coefficient were determined. For the identification of the relationship between changes in lipid profile indicators with cytotoxicity syndrome and indicators of carbohydrate metabolism, the activity of ALAT (alanine aminotransferase), GGTP (gamma-glutamyl transpeptidase) and glucose content were also studied. Analysis of the results of the lipid spectrum of the population sample of the middle age group revealed significant metabolic disorders of lipid metabolism with a predominance of atherogenic lipid fractions and a significant excess of indicators of atherogenic lipid fractions in middle-aged men in comparison with women. It has been shown that the apoB/apoA1 index can be used as an auxiliary marker for early assessment of the prevalence of atherogenic lipid fractions, allowing the identification of risk groups for the development of diseases associated with metabolic disorders.

Keywords: Lipid metabolism, Atherosclerosis, Metabolic syndrome, Cholesterol, Triglycerides, LDL, HDL, ApoV / ApoA1, Atherogenic coefficient

For citation: Mittova V. O., Khoroshikh A. O., Zemchenkova O. V., Ryazantsev S. V., Maslov O. V., Korzh E. V., Rysnaya-Lokinskaya L. S., Alabovsky V. V. Gender differences in lipid metabolism. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 245–259. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3436>

Для цитирования: Миттова В. О., Хороших А. О., Земченкова О. В., Рязанцев С. В., Маслов О. В., Корж Е. В., Рясная-Локинская Л. С., Алабовский В. В. Гендерные особенности липидного обмена. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 245–259. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3436>

Information about the authors

Valentina O. Mittova, PhD in Biology, Assistant Professor of the Department of Biochemistry, Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko of the Ministry of Health of the Russian Federation, Voronezh, Russian Federation; e-mail: vmittova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9844-8684>.

Anna O. Khoroshikh, student of the General Medicine Faculty, Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko of the Ministry of Health of the Russian Federation, Voronezh, Russian Federation; e-mail: anna.horoshih@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9953-2653>.

Olga V. Zemchenkova, PhD in Biology, Teaching Assistant of the Department of Biochemistry, Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko of the Ministry of Health of the Russian Federation, Voronezh, Russian Federation; e-mail: zov-bio@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1996-9500>.

Sergey V. Ryazantsev, PhD in Biology, Teaching Assistant of the Department of Biochemistry, Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko of the Ministry of Health of the Russian Federation, Voronezh, Russian Federation; e-mail: ryazantsev77@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0839-103X>.

✉ Mittova Valentina Olegovna, e-mail: vmittova@mail.ru

© Mittova V. O., Khoroshikh A. O., Zemchenkova O. V., Ryazantsev S. V., Maslov O. V., Korzh E. V., Rysnaya-Lokinskaya L. S., Alabovsky V. V., 2021

Oleg V. Maslov, PhD in Biology, Assistant Professor of the Department of Biochemistry, Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko of the Ministry of Health of the Russian Federation, Voronezh, Russian Federation; e-mail: maslov-oleg1205@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9476-2695>.

Elena V. Korzh, PhD in Medicine, Assistant Professor of the Department of Obstetrics and Gynaecology no. 1, Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko of the Ministry of Health of the Russian Federation, Voronezh, Russian Federation; e-mail: elenakorzh2012@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1788-2818>.

Lilia S. Rysnaya-Lokinskaya, PhD student of the Department of Hospital Therapy and Endocrinology, Resident Physician of Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko Ministry of Health of the Russian Federation, Voronezh, Russian Federation; e-mail: lokinskaya@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5179-7086>.

Vladimir V. Alabovsky, DSc in Medicine, Professor, Head of the Department of Biochemistry, Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko of the Ministry of Health of the Russian Federation, Voronezh, Russian Federation; e-mail: v.alabovsky@yandex.u. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6306-5149>.



ISSN 1606-867X (Print)
ISSN 2687-0711 (Online)

Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3437>

Heat wave dynamics in frozen water droplets with eosin molecules under the femtosecond excitation of a supercontinuum

N. A. Myslitskaya^{1,2✉}, A. V. Tcibulnikova¹, I. G. Samusev¹, V. A. Slezhkin^{1,2}, V. V. Bryukhanov¹

¹*Immanuel Kant Baltic Federal University,
14 A. Nevskogo ul., Kaliningrad 237041, Russian Federation*

²*Kaliningrad State Technical University,
1 Sovetsky prospekt, Kaliningrad 237022, Russian Federation*

Abstract

In this study, we considered thermal processes in liquid and frozen water droplets with added dye molecules and metal nanoparticles at the moment of supercontinuum generation. We studied optical non-linear processes in a water droplet with a diameter of 1.92 mm, cooled (+2 °C) and frozen to -17 °C, with eosin molecules and ablative silver nanoparticles upon femtosecond laser treatment.

When we exposed a cooled water droplet and a piece of ice containing eosin molecules and ablative silver nanoparticles to a femtosecond laser beam ($\lambda = 1030$ nm), we recorded two-photon fluorescence, enhanced by plasmon processes. Also, supercontinuum generation took place, with a period of decay $t = 0.02$ s. The geometry of non-linear large-scale self-focusing ($L_{LSS} \sim 0.45\text{--}0.55$ mm) was studied. The value of microscale self-focusing ($L_{SSS} \sim 0.1$ mm) of SC radiation in the laser channel was determined experimentally. The study shows that the energy dissipation in the SC channel increases when the thermal non-linearity exceeds the electronic non-linearity. We modelled the thermal processes and determined the temperature gradient of the heating of the frozen droplet exposed to a femtosecond pulse. Based on the experimental data, the heat wave propagation velocity was calculated to be $v = 0.11$ m/s.

Keywords: Supercontinuum, Femtosecond excitation, Water, piece of ice, Eosin fluorescence, Ablative silver nanoparticles, Surface plasmons, Two-photon excitation, Thermal optical non-linearity, Temperature gradient, Heat wave, Wave propagation velocity

✉ Natalia A. Myslitskaya, e-mail: myslitskaya@gmail.com

© Myslitskaya N. A., Tcibulnikova A. V., Samusev I. G., Slezhkin V. A., Bryukhanov V. V., 2021

For citation: Myslitskaya N. A., Tcibulnikova A. V., Samusev I. G., Slezhkin V. A., Bryukhanov V. V. Heat wave dynamics in frozen water droplets with eosin molecules under the femtosecond excitation of a supercontinuum. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 260–272. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3437>

Для цитирования: Мыслицкая Н. А., Цибульникова А. В., Самусев И. Г., Слезкин В. А., Брюханов В. В. Динамика тепловой волны в сферической замороженной капле воды с молекулами эозина при фемтосекундном возбуждении суперконтинуума. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 260–272. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3437>

Information about the authors

Natalia A. Myslitskaya, PhD in Physics and Mathematics, senior research fellow at the Research & Education Centre “Fundamental and Applied Photonics. Nanophotonics”, Institute of Physical and Mathematical Sciences and Information Technologies, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russian Federation; Associate Professor at the Department of Physics, Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, Russian Federation; e-mail: myslitskaya@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6701-5328>.

Anna V. Tcibulnikova, PhD in Physics and Mathematics, senior research fellow at the Research & Education Centre “Fundamental and Applied Photonics. Nanophotonics”, Institute of Physical and Mathematical Sciences and Information Technologies, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russian Federation; e-mail: anna.tsibulnikova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8578-0701>.

Vasiliy A. Slezhkin, PhD in Chemistry, senior research fellow at the Research & Education Centre “Fundamental and Applied Photonics. Nanophotonics”, Institute of Physical and Mathematical Sciences and Information Technologies, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russian Federation; Associate Professor at the Department of Chemistry, Kaliningrad State Technical University, Kaliningrad, Russian Federation; e-mail: vslezhkin@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2801-7029>.

Iliya G. Samusev, PhD in Physics and Mathematics, head of the Research & Education Centre “Fundamental and Applied Photonics. Nanophotonics”, Institute of Physical and Mathematical Sciences and Information Technologies, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russian Federation; e-mail: is.cranz@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5026-7510>.

Valeriy V. Bryukhanov, DSc in Physics and Mathematics, leading research fellow at the Research & Education Centre “Fundamental and Applied Photonics. Nanophotonics”, Institute of Physical and Mathematical Sciences and Information Technologies, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russian Federation; e-mail: bryukhanov_v.v@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4689-7207>.



Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3438>

Thermodynamic study of manganese tellurides by the electromotive force method

E. N. Orujlu¹✉, Z. S. Aliev², Y. I. Jafarov³, E. I. Ahmadov³, M. B. Babanly^{1,3}

¹Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, 113 H. Javid ave., Baku AZ-1143, Azerbaijan

²Azerbaijan State Oil and Industry University, 6/21 Azadləq ave., Baku AZ-1010, Azerbaijan

³Baku State University, 23 Z. Khalilov Street, Baku Az-1148 Azerbaijan

Abstract

The thermodynamic properties of manganese tellurides were determined using an electromotive force (EMF) method with a liquid electrolyte in a temperature range from 300 to 450 K. EMF measurements were performed using equilibrium samples taken from the two-phase regions, namely $\text{MnTe}_3 + \text{Te}$ and $\text{MnTe} + \text{MnTe}_2$, of the Mn–Te system. The phase compositions of all samples were controlled with the X-ray diffraction (XRD) method. The partial molar functions of manganese in alloys, as well as the standard thermodynamic functions of the formation and standard entropies of MnTe and MnTe_2 , were calculated. A comparative analysis of obtained results with literature data is performed.

Keywords: Electromotive force method, Thermodynamic properties, Manganese tellurides, MnTe , MnTe_2 , Partial molar functions

Acknowledgements: the work has been carried out within the framework of the international joint research laboratory “Advanced Materials for Spintronics and Quantum Computing” (AMSQC) established between the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS (Azerbaijan) and Donostia International Physics Center (Basque Country, Spain) and partially supported by the Science Development Foundation under the President of the Republic of Azerbaijan – Grant № EIF-GAT-5-2020-3(37)-12/02/4-M-02.

For citation: Orujlu E. N., Aliev Z. S., Jafarov Y. I., Ahmadov E. I., Babanly M. B. Thermodynamic study of manganese tellurides by the electromotive force method. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 273–281. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3438>

Для цитирования: Оруджлу Э. Н., Алиев З. С., Джафаров Я. И., Ахмедов Э. И., Бабанлы М. Б. Термодинамическое исследование теллуридов марганца методом электродвижущих сил. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 273–281. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3438>

Information about the authors

Elnur N. Orujlu, PhD student, Junior Researcher at the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan; e-mail: elnur.oruclu@yahoo.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8955-7910>.

Ziya S. Aliev, PhD in Chemistry, Assistance Professor, Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan; e-mail: ziyasaliev@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5724-4637>.

Yasin I. Jafarov, DSc in Chemistry, Associate Professor, Baku State University, Baku, Azerbaijan; e-mail: yasin.cafarov@hotmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6597-2252>

Eldar I. Ahmadov, DSc in Chemistry, Professor, Baku State University, Baku, Azerbaijan; e-mail: eldar_akhmedov@mail.ru.

Mahammad B. Babanly, Corresponding Member of the Azerbaijan National Academy of Sciences, Deputy-director of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku State University, Baku, Azerbaijan; e-mail: babanlymb@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>.

✉ Elnur N. Orujlu, e-mail: elnur.oruclu@yahoo.com

© E. N. Orujlu, Z. S. Aliev, Y. I. Jafarov, E. I. Ahmadov, M. B. Babanly, 2021



Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3478>

Electrophilic-nucleophilic properties as a factor in the formation of antifriction and hydrophobic properties of surface-modified metals with ammonium and organosilicon compounds

A. G. Syrkov✉, V. R. Kabirov, A. P. Pomogaybin, Ngo Quoc Khanh

Saint Petersburg Mining University,
21st line V.O., 1, St. Petersburg 199106, Russian Federation

Abstract

Stabilisation of the functional properties of dispersed and compact metals, as well as the regulation of their reactivity, improvement of water-repellent, antifriction and anti-corrosion properties by creating the protective films on the surface is an urgent problem in relation to obtaining new materials. Previously, research conducted at REC “Nanotechnology” of the St. Petersburg Mining University proved that chemisorption of ethylhydridesiloxane vapours together with surfactants based on quaternary ammonium compounds has a beneficial effect on the water-repellent properties of metals. In order to obtain the physicochemical mechanism of the hydrophobisation of the surface of modified dispersed metals for the first time, the study of the electrophilic-nucleophilic properties of the active substances of the surface modifiers of metals was carried out using the methods of quantum-chemical modelling using HyperChem software package. The dipole moment, energy of the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbitals, electrophilic-nucleophilic properties were determined. The series of enhancement of nucleophilic/electrophilic properties and dipole moment for modifiers were obtained. The donor-acceptor properties, the differences in the characteristics of the molecules of alkamon, triamon, and hydrophobic silicone organic liquid were quantitatively and qualitatively established. The regularities of the formation of hydrophobic and antifriction properties in the composition of industrial oil I-20-surface-modified metal with various electrophilic-nucleophilic properties of the applied substances.

Keywords: Electrophilic-nucleophilic properties, Dispersed metals, Ethylhydridesiloxane oligomer, Quantum-chemical modelling, Hydrophobicity, Antifriction properties

For citation: Syrkov A. G., Kabirov V. R., Pomogaybin A. P., Ngo Kuok Khanh. Electrophilic-nucleophilic properties as a factor in the formation of antifriction and hydrophobic properties of surfaces-modified metals with ammonium and organosilicon compounds. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 282–290. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3478>

Для цитирования: Сырков А. Г., Кабиров В. Р., Помогайбин А. П., Нго Куок Кхань Электрофильно-нуклеофильные свойства как фактор формирования антифрикционных и гидрофобных свойств материалов, поверхностно-модифицированных аммониевыми и кремнийорганическими соединениями. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 282–290. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3478>

Information about the authors

Andrey G. Syrkov, DSc in Engineering, Professor, Department of General and Technical Physics, Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russian Federation; e-mail: Syrkov_AG@pers.spmi.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6152-6012>.

Vadim R. Kabirov, PhD student, Department of Physical Chemistry, Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russian Federation; e-mail: vkabirov1@gmail.com, ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1842-3733>.

Alexander P. Pomogaibin, Master student, Mineral Processing Department, Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russian Federation; e-mail: Pomogaibin.sasha@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7325-0682>.

Ngo Kuok Kkhan, PhD student, Department of Chemical Technologies and Energy Processing, Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russian Federation; e-mail: ngoquockkhanh292@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6742-317X>.

✉ Andrey G. Syrkov e-mail: syrkovandrey@mail.ru

© Syrkov A.G., Kabirov V.R., Pomogaybin A.P., Ngo Quoc Khan, 2021