

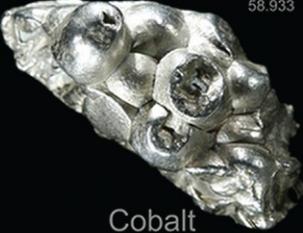
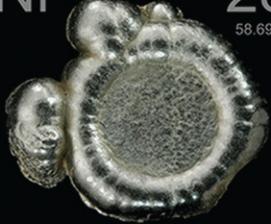
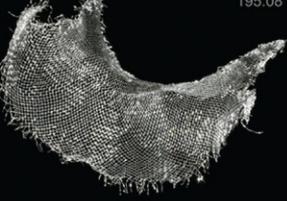
Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannyye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том
Vol. 23, No. 4
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, № 4, 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 25.12.2021
Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 17,7
Тираж 50 экз. Заказ 662.

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

Цена – свободная

Подписной индекс
в каталоге «Почта России» ПН134

При перепечатке ссылка
на «Конденсированные среды
и межфазные границы» обязательна

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



© Воронежский государственный
университет, 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)

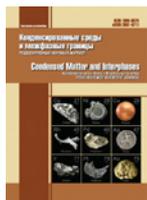
ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

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

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

	<i>Бобринская Е. В., Введенский А. В., Шереметова Е. Ю., Фролова А. И.</i> Кинетические закономерности электрохимического окисления аниона метионина на платинированной платине	
	<i>Бордонский Г. С.</i> Энтропийные особенности проявления РеТа эффекта при фазовых превращениях воды	
	<i>Борисков П. П., Бурдюх С. В., Березина О. Я.</i> Цилиндрическая модель электрохромного окрашивания тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия с точечными контактами	
	<i>Брежнев Н. Ю., Косяков А. В., Стейч А. В., Завражнов А. Ю.</i> Высокотемпературная спектрофотометрия паров хлоридов индия как метод исследования системы In – Se	
	<i>Василевский П. Н., Савельев М. С., Терещенко С. А., Селищев С. В., Герасименко А. Ю.</i> Нелинейно-оптические свойства дисперсных сред на основе одностенных углеродных нанотрубок при воздействии лазерного излучения с нано- и фемтосекундной длительностью импульса	
	<i>Голицына О. М., Дрождин С. Н.</i> Формирование квазиравновесной доменной структуры кристаллов группы ТГС вблизи T_c	
	<i>Козадерова О. А., Ким К. Б., Белоусов П. Е., Тимкова А. В., Нифталиев С. И.</i> Электродиализ раствора сульфата натрия с экспериментальными бентонит-модифицированными биполярными мембранами	
	<i>Муратов Т. Т.</i> Статистический подход к процессу туннельной ионизации примесных центров вблизи гетерограницы	
	<i>Ракитянская И. Л., Мясников Д. А., Шеин А. Б.</i> Анодное поведение германида марганца Mn_3Ge_3 в водном растворе сульфата натрия	
	<i>Семенов В. Н., Волков В. В., Переслыцких Н. В.</i> Процессы комплексообразования в водных растворах « $PbCl_2-N_2H_4CS$ » при осаждении пленок сульфида свинца	
	<i>Сероглазова А. С., Чебаненко М. И., Попков В. И.</i> Синтез, структура и фотофентоноподобная активность мезопористых нанокомпозитов $PtFeO_3-TiO_2$	
	<i>Скрынников А. А., Федосеева А. И., Морозова Н. Б., Донцов А. И., Введенский А. В., Козадеров О. А.</i> Наноразмерные пленки Pd-Pb как модификаторы поверхности мембран из Pd,Cu-сплавов, используемых для глубокой очистки водорода	
459	<i>Сорокин А. В., Холявка М. Г., Лавлинская М. С.</i> Синтез и свойства водных растворов графт-сополимеров хитозана и N-винилимидазола	570
459	<i>Томина Е. В., Павленко А. А., Дмитренков А. И., Неминущая С. А.</i> Синтез и свойства композита наноразмерный ZnO/древесина	578
468	<i>Та Ань Туан, Гусева Е. В., Нгуен Ань Тьен, Ха Туан Ань, Буй Суан Вьонг, Ле Хонг Фук, Нгуен Куан Хиен, Буй Тхи Хоа, Нгуен Вьет Лонг</i> Стандартный метод золь-гель синтеза биоактивного стекла 70S30C с использованием гидротермальной системы	585
475	<i>Тушинова Ю. Л., Базаров Б. Г., Ковтунец Е. В., Базарова Ж. Г.</i> Фазообразование в системе $Ag_2MoO_4-Rb_2MoO_4-Hf(MoO_4)_2$	594
482	<i>Фам Ти Хонг Зуен, Нгуен Ань Тьен</i> Оптические и магнитные свойства наноматериалов на основе ортоферрита $NdFeO_3$, синтезированных методом совместного осаждения	600
496	<i>Федоров П. П., Маякова М. Н., Гайнутдинов Р. В., Табачкова Н. Ю., Командин Г. А., Баранчиков А. Е., Чернова Е. В., Кузнецов С. В., Иванов В. К., Осико В. В.</i> Исследование осаждения наночастиц фторида кальция на сколах монокристаллов фторида кальция	607
507	<i>Фертикова Т. Е., Фертиков С. В., Исаева Е. М., Крысанов В. А., Кравченко Т. А.</i> Новые нанокомпозиты для глубокой деоксигенации воды	614
518	<i>Чеканов В. С., Кириллова Е. В., Коваленко А. В., Дискаева Е. Н.</i> Экспериментальное исследование и математическое моделирование автоколебательных процессов на межфазной границе электрод – магнитная жидкость в электрическом поле	626
529	<i>Шапошник А. В., Звягин А. А., Дьяконова О. В., Рябцев С. В., Гхариб Д. А. А.</i> Сенсор сероводорода на основе ZnO-Ag, работающий в нестационарном температурном режиме	637
535	<i>Паринова Е. В., Антипов С. С., Sivakov V., Какулия Ю. С., Требунских С. Ю., Беликов Е. А., Турищев С. Ю.</i> Исследования локализации белка Dps в матрице нитевидного кремния методом растровой электронной микроскопии	644
543		
548		
548	Аннотации на английском языке	649
561		



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.653.2:547.1-32-304.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3664>

Кинетические закономерности электрохимического окисления аниона метионина на платинированной платине

Е. В. Бобринская✉, **А. В. Введенский**, **Е. Ю. Шереметова**, **А. И. Фролова**

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

Аннотация

Целью данной работы являлось установление кинетических закономерностей процесса анодного окисления аниона метионина на платинированном платиновом электроде.

Экспериментальные данные получены с использованием методов циклической вольтамперометрии, кулонометрии, электрохимической импедансной спектроскопии и спектрофотометрии. Процесс электроокисления аниона метионина проводили на платинированном платиновом электроде в аэрированном и деаэрированном водном растворе при комнатной температуре. Результаты вольтамперометрических измерений корректировали на предельный ток восстановления кислорода и ток заряжения двойного электрического слоя.

Установлена область потенциалов электрохимической активности аниона метионина на Pt(Pt)-электроде, количество электронов, участвующих в анодном процессе, предложена его кинетическая схема. Основной продукт электроокисления метионина в щелочной среде на Pt(Pt) – анион метионинсульфооксида. Показано, что электроокисление аниона метионина на Pt(Pt) осуществляется из адсорбированного состояния и является необратимым.

Ключевые слова: аминокислота, метионин, платина, вольтамперометрия, электроокисление, анодный процесс

Для цитирования: Бобринская Е. В., Введенский А. В., Шереметова Е. Ю., Фролова А. И. Кинетические закономерности электрохимического окисления аниона метионина на платинированной платине. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 459–467. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3664>

For citation: Bobrinskaya E. V., Vvedenskii A. V., Sheremetova E. Yu., Frolova A. I. Kinetic regularities of electrochemical oxidation of the methionine anion on platinated platinum. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 459–467. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3664>

✉ Бобринская Елена Валерьевна, elena173.68@mail.ru

© Бобринская Е. В., Введенский А. В., Шереметова Е. Ю., Фролова А. И., 2021.



1. Введение

На протяжении многих лет особое внимание уделяется методам извлечения платиновых металлов из рудообразующих минералов. В частности для этой цели широко используют биотехнологические методы, основанные на растворении платиноидов продуктами метаболизма гетеротрофных металлофильных микроорганизмов – аминокислотами и пептидами [1, 2]. Следует отметить, что аминокислоты являются перспективными растворителями в процессе микробиологического выщелачивания золотосодержащего сырья; не исключено, что, то же характерно и для платины. Последнее обуславливает необходимость более детального изучения процесса взаимодействия платины с белковыми остатками (в частности, с аминокислотами и короткими пептидами), а также выяснение принципиальной возможности использования веществ белковой природы в качестве растворителей платины. В частности известно, что некоторые аминокислоты влияют на анодное растворение платины, ускоряя или замедляя его, но, кроме того, в анодном процессе может окисляться и сама аминокислота. Соответственно важно учитывать не только непосредственно анодное поведение платины в щелочных растворах, но и детализировать процессы, происходящие с аминокислотой.

Как правило, при исследовании процессов электроокисления и адсорбции различных аминокислот на платиновом электроде прежде всего изучается роль двух функциональных групп: $-NH_2$ и $-COOH$ [3–12]. Меньше информации имеется об электрохимической и адсорбционной активности аминокислот, содержащих и другие функциональные группы, например, $-OH$ или $-S-CH$ [13–21]. С другой стороны, в работах [15, 19, 21] показано, что наличие $-S-CH$ группы в молекуле метионина влияет на закономерности его адсорбционного поведения. Поскольку при электроокислении органических веществ существует корреляция между адсорбционными и кинетическими закономерностями электродных процессов, то целью данной работы является установление кинетических закономерностей процесса электроокисления метионина на Pt(Pt)-электроде в водно-щелочной среде.

2. Экспериментальная часть

Измерения проведены при комнатной температуре причем как в атмосфере аргона (х.ч.), так и в аэрированном водном растворе метода-

ми циклической вольтамперометрии с использованием компьютеризированного потенциостатического комплекса IPC-Compact; частотные спектры импеданса получали при помощи комплекса IPC Compact – FRA1.

Концентрацию метионина в щелочном растворе до и после анодного окисления определяли спектрофотометрически на спектрофотометре ЮНИКО 2800 при длинах волн 190–450 нм в кварцевых кюветах с толщиной оптического слоя 10 мм.

Потенциодинамические I, E -кривые получены в стеклянной трёх электродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Предварительно установлено, что разделение пространств рабочего и вспомогательного электродов практически не влияет на результаты измерения, однако уменьшает быстродействие потенциостатического комплекса. Рабочий электрод – платина в виде сетки, на которую электролитически наносили платиновую чернь. Вспомогательный электрод – гладкая платиновая сетка. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения.

Перед опытом рабочий электрод в течение трех минут обрабатывали концентрированной азотной кислотой, многократно промывали бидистиллированной водой, а затем фоновым 0.1 М раствором NaOH.

Растворы метионина ($5 \cdot 10^{-3} \div 0.1$ М) готовили по навеске кристаллической аминокислоты (препарат фирмы «Merck») в фоновом растворе гидроксида натрия (х.ч.) на бидистиллированной воде. Учитывали, что введение аминокислоты в фоновый раствор сопровождается изменением его кислотности из-за протекания реакций протонирования / депротонирования, меняющих соотношение между основными ионными формами аминокислоты [22].

Для удаления возможных электроактивных примесей перед каждым измерением рабочий электрод обрабатывали концентрированной азотной кислотой (х.ч.), затем многократно промывали дистиллированной и ополаскивали бидистиллированной водой, а после того подвергали потенциостатической анодно-катодной активации в фоновом растворе, изменяя потенциал активации от +1.0 до –1.0 В, получая по 50 циклов активации.

Основными экспериментально измеряемыми величинами в методе линейной вольтамперометрии являются потенциал максимума E_{max}

вольтамперометрической $I, E(t)$ -кривой, а также величина фарадеевского тока в максимуме I_{\max} . Результаты вольтамперометрических измерений корректировали как на предельный ток восстановления кислорода, так и на ток заряжения двойного электрического слоя $I_{dl} = C_{dl}v$, где v — скорость сканирования потенциала. Значение ёмкости C_{dl} рабочего электрода оценивали методом электрохимической импедансной спектроскопии.

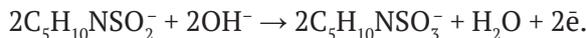
3. Результаты и их обсуждение

Для определения области потенциалов электрохимической активности аниона метионина (Met^-) на Pt(Pt)-электроде получены циклические вольтамперограммы как в фоновом растворе, так и в присутствии Met^- как в аэрированном, так и деаэрированном растворах (рис. 1).

В отсутствие аминокислоты на Pt-электроде можно выделить три характерные области. В водородной области ($-1.20 - -0.50$ В) происходят процессы образования и ионизации адсорбированного атомарного водорода. За областью потенциалов от -0.50 до -0.20 В, в которой регистрируются лишь токи заряжения двойного слоя и восстановления молекулярного кислорода, имеется область адсорбции кислорода, начинающаяся при $E > -0.20$ В. Процессы с участием атомарного кислорода характеризуются заметной необратимостью: десорбция кислорода (при обратном ходе кривой) происходит при потенциалах, соответствующих на анодной ветви вольтамперограммы заряжению двойного слоя. Интенсивное выделение молекулярного кислорода на Pt-электроде начинается при $E > 0.6$ В.

Введение добавки метионина приводит к заметному росту тока на анодной ветви циклограммы и появлению максимума при потенциале 0.60 В – для аэрированного и 0.70 В – для деаэрированного раствора, что, по всей видимости, обусловлено электроокислением аминокислоты. Стоит отметить, что сам факт изменения потенциала максимума электроокисления при изменении концентрации растворенного кислорода свидетельствует на качественном уровне об участии кислород содержащих частиц в анодном процессе.

Для подтверждения факта электроокисления метионина в области потенциалов анодных максимумов, а также определения количества электронов, участвующих в данном процессе, проведены кулонометрические измерения с последующим спектрофотометрическим определением концентрации Met^- в растворе. Установлено, что анодные максимумы действительно отвечают процессу электроокисления Met^- , причем в анодной реакции принимает участие два электрона (в расчете на выход по току близкий к 100 %). Учитывая результаты кулонометрии, брутто-процесс электроокисления можно представить следующим образом:



При этом основным продуктом электроокисления является анион метионинсульфоксида.

Для выявления природы кинетических ограничений процесса электроокисления необходимы диагностические критерии, позволяющие идентифицировать природу лимитирующей стадии электрохимической реакции, осложненной

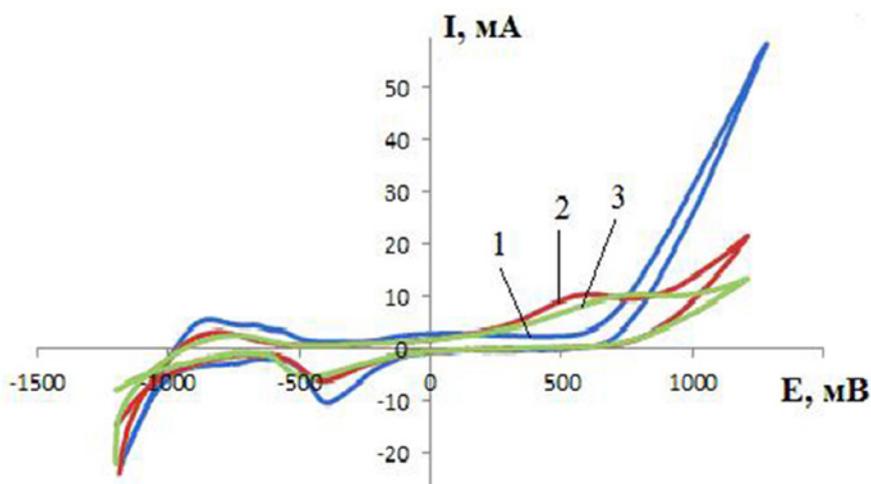


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt-электроде при $v = 0.005$ В/с в водном растворе 0.1 М NaOH (1) и 0.1 М NaOH + 0.01 М метионина без деаэрации (2) и после деаэрации раствора (3)

адсорбцией реагента или продукта(ов), а также установить обратимость процесса. В качестве таких критериев в методе линейной вольтамперометрии обычно используют ток I_{\max} в максимуме анодной ветви $I, E(t)$ -зависимости и соответствующий ему потенциал E_{\max} ; оба параметра зависят от концентрации аминокислоты, pH фонового раствора и скорости сканирования потенциала.

Анализ опытных данных показывает, что с увеличением скорости сканирования потенциала значение тока на обеих ветвях вольтамперограммы растет. При этом потенциал анодного максимума заметно облагораживается, причем как в условиях деаэрации, так и в аэрированном растворе. Наблюдаемое на кривых обратного хода уменьшение высоты пика десорбции кислорода, а также смещение в анодную сторону потенциалов катодных максимумов, связано, по всей видимости, с адсорбцией аминокислоты и (или) продуктов её окисления на электроде. Увеличение концентрации аниона метионина приводит к аналогичному результату. В то же время

значение тока в пике и его положение практически инвариантны к изменению скорости вращения платинового дискового электрода (рис. 2).

Полученный результат означает, что максимум анодного тока на $I, E(t)$ -зависимости не связан с жидкофазной диффузией реагентов или продуктов, а скорее всего, отражает особенности их адсорбционного накопления на электроде, что можно подтвердить, анализируя диагностические критерии метода линейной вольтамперометрии [23–25].

Ток и потенциал анодного максимума зависят от скорости сканирования потенциала (v), концентрации аниона метионина и величины pH, как в предварительно деаэрированном, так и в растворе, равновесном с атмосферой. Установлено, что зависимости $I_{\max} = f(v)$ линейны и после поправки на ток восстановления кислорода и ток заряжения двойного электрического слоя экстраполируются в начало координат (рис. 3). Данный факт, а также близость к единице тангенса угла наклона этой зависимости, свидетель-

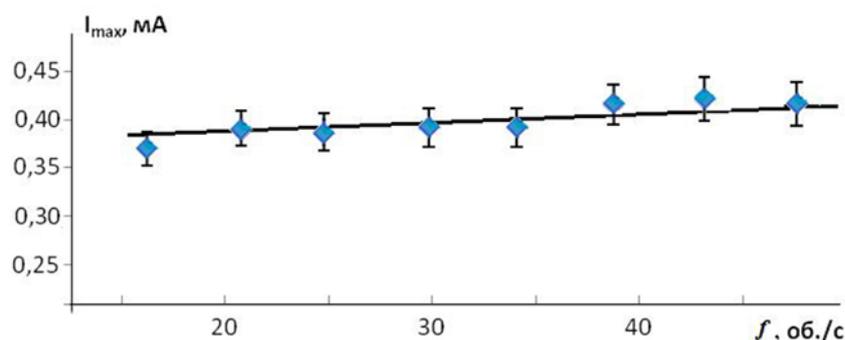


Рис. 2. Зависимость максимума тока электроокисления в растворе 0.10 М NaOH + 0.03 М Met⁻ от числа оборотов вращающегося дискового Pt-электрода; $v = 0.10$ В/с

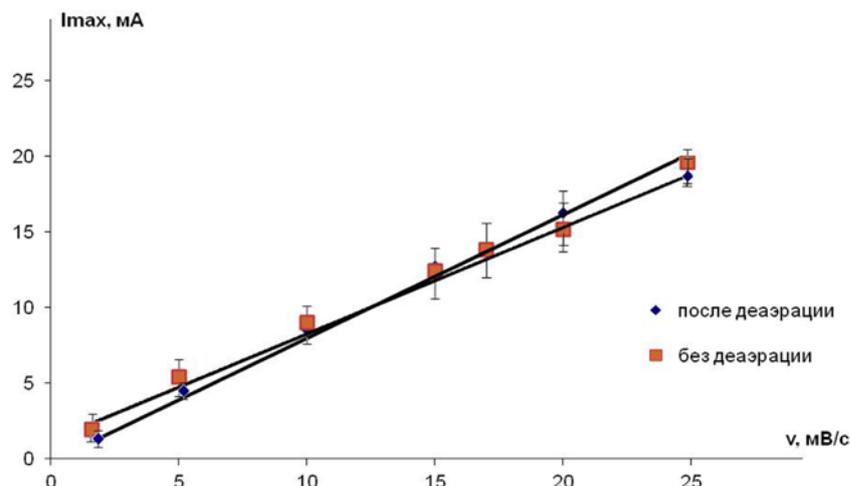


Рис. 3. Влияние скорости сканирования потенциала на величину анодного максимума тока в 0.10 М растворе NaOH, содержащем 0.01 М Met⁻

ствует о том, что процесс электроокисления метионина лимитируется стадией переноса заряда и является необратимым. При этом в электрохимической реакции принимают участие именно адсорбированные частицы.

Можно полагать, что двухэлектронный брутто-процесс электроокисления метионина является стадийным. Учитывая, что зависимости $E_{\max} - \lg v$ и $E_{\max} - \lg I_{\max}$ линейны (рис. 4), а значение параметра $d \lg I_{\max} / d \lg v$ равно 0.21 ± 0.052 (без деаэрации раствора) и 0.12 ± 0.014 (после деаэрации), то лимитирующей стадией анодной реакции электроокисления метионина является скорее всего стадия отрыва первого электрона. Отметим, что если в качестве лимитирующей принять стадию перехода второго электрона, то наклон соответствующей зависимости был бы существенно меньше. Кроме того, на амплитуду

тока на вольтамперограмме оказывают влияние как концентрация аниона метионина, так и концентрация OH^- -ионов. С ростом концентрации аниона метионина амплитуда анодного максимума тока растет (рис. 5), а потенциал максимума становится более положительным.

При этом величина параметра $\frac{d \lg I_{\max}}{d \lg C_{\text{Met}^-}} < 1$

и составляет 0.22 (после деаэрации) и 0.27 (без деаэрации). Последнее означает, что в процессе электроокисления принимают участие именно адсорбированные частицы, как то и предполагалось выше. Еще одним подтверждением этого факта являются вольтамперограммы, полученные в фоновом электролите после отмывки рабочего электрода. Адсорбционное накопление анионов метионина проводили при потенциа-

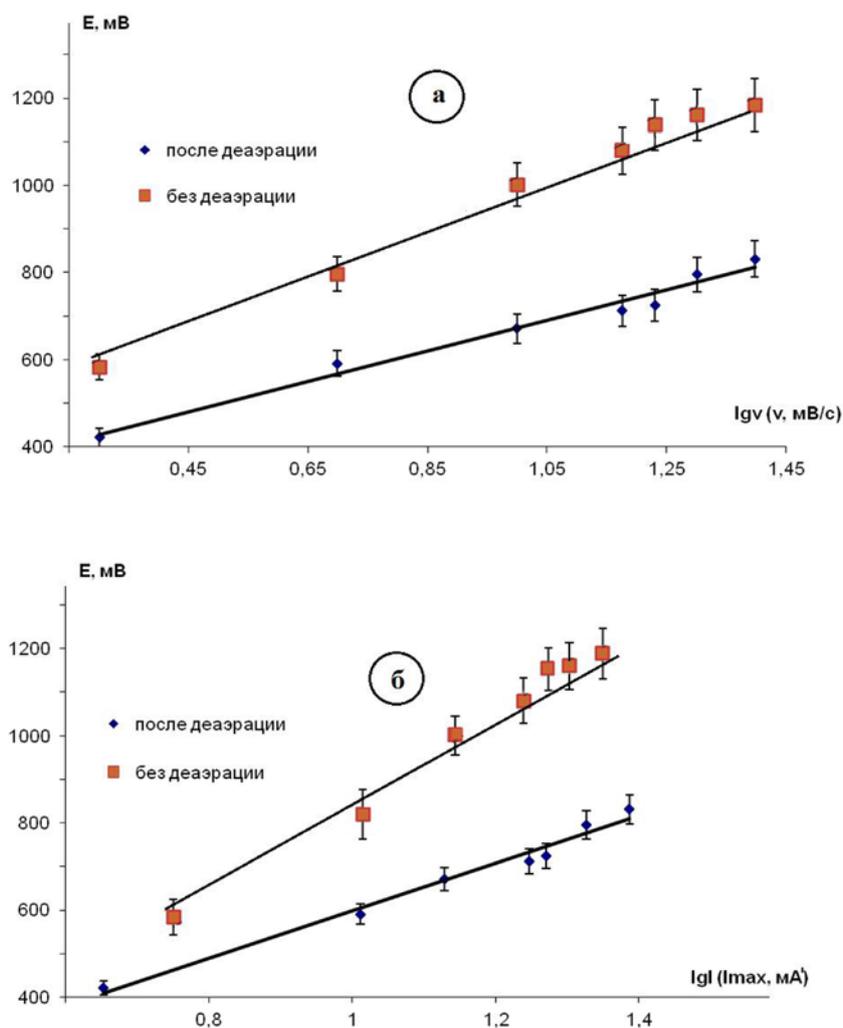


Рис. 4. Влияние скорости сканирования потенциала (а) и логарифма анодного тока в максимуме (б) на положение пика электроокисления в растворах, содержащих 0.10 М NaOH+ 0.01 М Met⁻

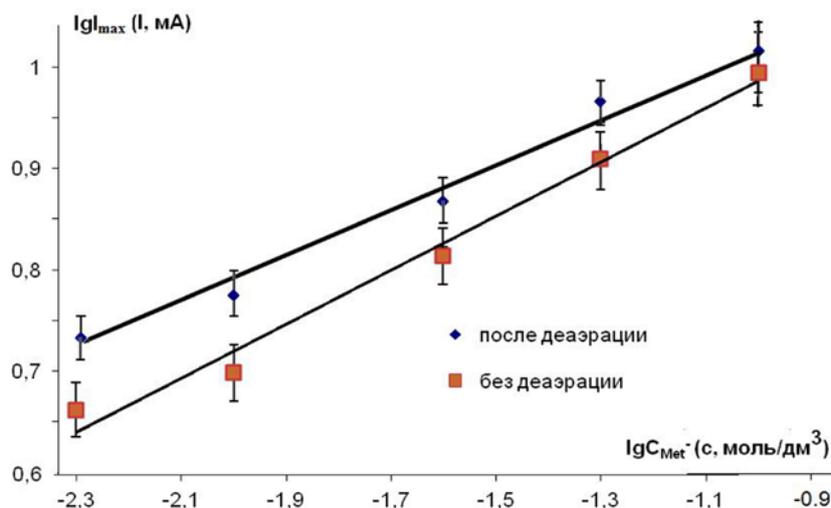


Рис. 5. Влияние концентрации анионов Met⁻ на ток максимума процесса электроокисления при $v = 0.10$ В/с

лах 0.00; 0.20 и -0.25 В в течение 10 минут. Полученные анодные вольтамперограммы в растворе 0.1 М NaOH до адсорбционного накопления аминокислоты (1) и после отмывки электрода (2–4) представлены на рис. 6.

На вольтамперограммах, полученных в растворе фонового электролита после отмывки электрода, по-прежнему регистрируются максимумы электроокисления аминокислоты. Это свидетельствует о том, что электроокисление Met⁻ на Pt-электроде осуществляется именно из адсорбированного состояния и представляет собой т. н. «поверхностную» электрохимическую

реакцию. Кроме того, адсорбция метионина на платине, скорее всего, является необратимой.

Поскольку в процессе электроокисления анионов метионина принимают участие и гидроксильные ионы, получены данные о влиянии их концентрации (при постоянной концентрации Met⁻) на скорость анодного процесса. Увеличение pH приводит к росту амплитуды максимума электроокисления и смещению его потенциала в катодном направлении вне зависимости от степени аэрации рабочего раствора (рис. 7).

Значение параметра $\frac{d \lg I_{\max}}{d \lg C_{\text{OH}^-}}$ отлично от нуля,

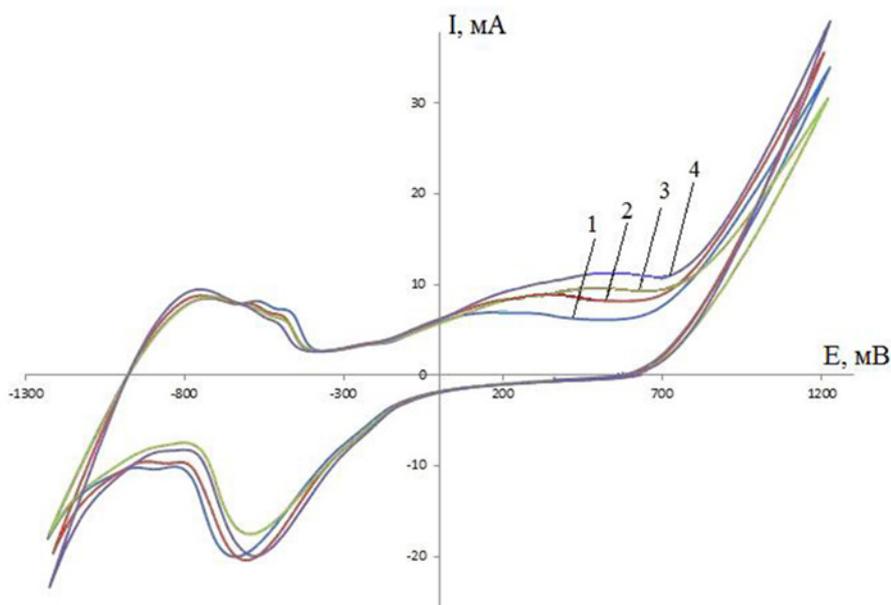


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы полученные на Pt-электроде при $v = 0.01$ В/с в водном растворе 0.1 М NaOH до (1) и после адсорбционного накопления и отмывки электрода: (2) – 0.00 В; (3) – -0.25 В; (4) – -0.20 В

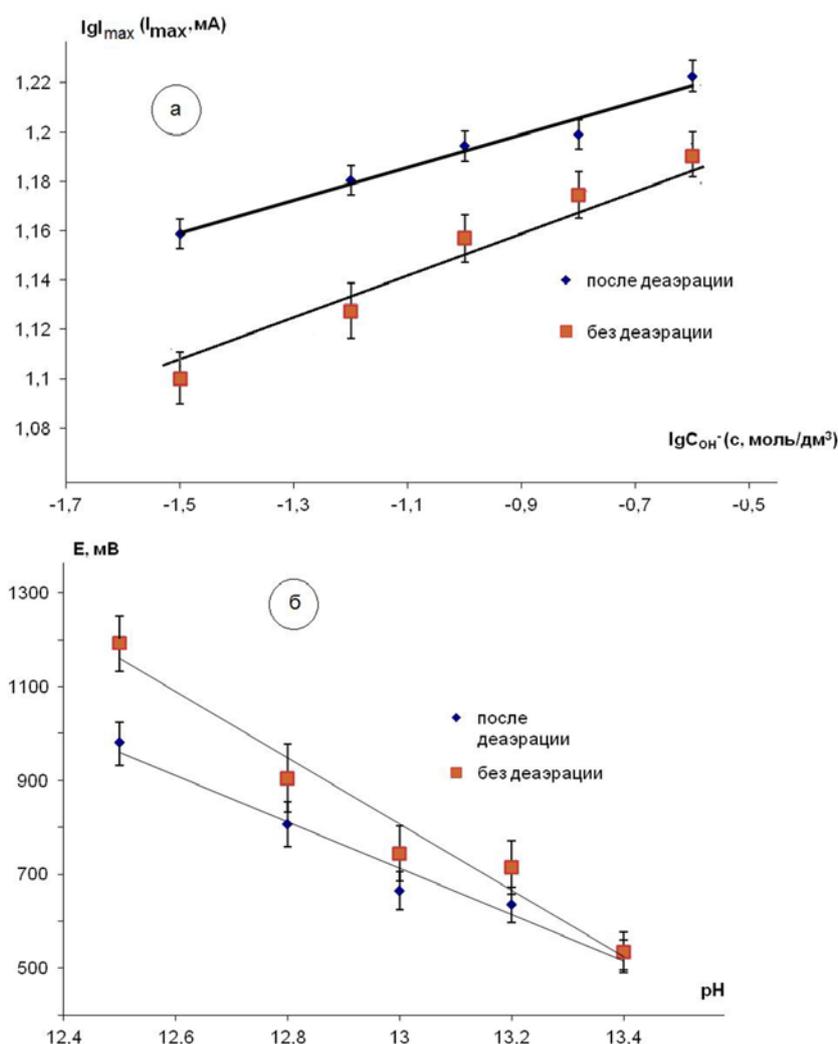


Рис. 7. Влияние значения pH раствора, содержащего 0.01 М Met⁻ метионина, на ток (а) и потенциал максимума (б) процесса электроокисления при $v = 0.10$ В/с

но заметно меньше единицы, и составляет в обоих случаях 0.10 ± 0.03 (рис. 7а), а значит в анодном процессе участвуют именно адсорбированные OH⁻ ионы.

Наконец, т. к. кинетический параметр $\frac{d \lg I_{\max}}{d \lg C_{\text{Met}^-}} > 0$, а с ростом pH потенциал анодного максимума смещается в область отрицательных значений, то можно полагать, что доминирующей адсорбированной формой является Red-форма, а значит анион метионина проявляет большую поверхностную активность на платине, чем продукты его электроокисления.

4. Выводы

Анион метионина проявляет заметную электрохимическую активность на Pt(Pt)-электроде. В анодном процессе электроокисления, по дан-

ным кулонометрического анализа с последующим спектрофотометрическим определением содержания метионина в растворе, участвует два электрона. Наиболее вероятный продукт электроокисления – метионинсульфоксид. Результаты линейной вольтамперометрии указывают, что вне зависимости от степени аэрации рабочего раствора, лимитирующей стадией процесса электроокисления метионина является перенос заряда. Процесс электроокисления метионина кинетически необратим и протекает с участием адсорбированных ионов Met⁻ и OH⁻. Доминирующей адсорбционной формой в реакции электроокисления является Red-форма, т. е. анионы метионина.

Заявленный вклад авторов

Введенский А. В. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии,

итоговые выводы. Бобринская Е. В. – проведение исследования, написание статьи, редактирование текста. Шереметова Е. Ю., Фролова А. И. – проведение исследования.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Аренс В. И., Черняк А. С. Химия и микробиология в сфере горного дела. *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2006;8: 304–313. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9496289>

2. Туманова Е. А., Ложкин В. И., Чебыкин Е. П., Королев С. А., Сафонов А. Ю. Электрохимическое растворение платины в присутствии некоторых аминокислот. *Электрохимия*. 1999;35(12): 1499–1501.

3. Huerta F., Morallón E., Quijada C., Vázquez J. L., Berlouis L. E. A. Potential modulated reflectance study of the electrooxidation of simple amino acids on Pt (111) in acidic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2000;489(1-2): 92–95. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00202-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00202-3)

4. Huerta F., Morallon E., Cases F., Rodes A., Vázquez J. L., Aldaz A. Electrochemical behaviour of amino acids on Pt (h,k,l). A voltammetric and in situ FTIR study. Part. 2. Serine and alanine on Pt (111). *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1997;431(2): 269–275. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00212-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00212-X)

5. Marangoni D. G., Wylie I. G. N., Roscoe S. G. Surface electrochemistry of the oxidation reactions of a - and b - alanine at a platinum electrode. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. 1991;25(2): 269–277. [https://doi.org/10.1016/0302-4598\(91\)87008-5](https://doi.org/10.1016/0302-4598(91)87008-5)

6. Horányi G., Rizmayer E. M. Study of the adsorption of glycine on platinized platinum electrodes by tracer methods. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1975;64(1): 15–19. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(75\)80275-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(75)80275-0)

7. Ogura K., Kobayashi, M., Nakayama, M., Miho M. Electrochemical and in situ FTIR studies on the adsorption and oxidation of glycine and lysine in alkaline medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998;449(1-2): 101–109. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00015-1)

8. Xiao, Sun S.-G., Yao J.-L., Wu Q.-H., Tian Z.-Q. Surface-enhanced Raman spectroscopic studies of dissociative adsorption of amino acids on platinum and gold electrodes in alkaline solutions. *Langmuir*.

2002;18(16): 6274–6249. <https://doi.org/10.1021/la025817f>

9. Введенский А. В., Бобринская Е. В., Кращенко Т. Г., Витнова О. А., Кулешова Н. Е. Кинетика анодного окисления анионов моно- и дикарбоновых аминокислот на Pt. *Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация*. 2013;2: 19–25. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20400913>

10. Кращенко Т. Г., Введенский А. В., Бобринская Е. В., Кулешова Н. Е. Кинетика электрохимического окисления аниона глицина на золоте. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014;16(1): 42–49. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21490889>

11. Туманова Е. А., Сафронов А. Ю. Адсорбция некоторых аминокислот и дипептидов на платиновом электроде. *Электрохимия*. 1998;34(2): 170–176.

12. Баканина Ю. Н., Жукова Е. А., Абдуллин И. Ф. Турова Е. Н., Будников Г. К. Вольтамперометрия некоторых аминокислот на электродах из платины, золота, меди и никеля. *Журнал общей химии*. 2000;70(6): 897–901.

13. Huerta F., Morallón E., Vázquez J. L., Aldaz A. Electrochemical behaviour of amino acids on Pt(hkl). A voltammetric and in situ FTIR study: Part IV. Serine and alanine on Pt(100) and Pt(110). *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999;475(1): 38–45. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00337-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00337-X)

14. Kong D.-W., Zhu T.-W., Zeng D.-M., Zhen C.-H., Chen S.-P. In-situ FTIR spectroscopic studies of adsorption and oxidation of L-serine on Pt electrodes in neutral solutions. *Chemical Journal of Chinese Universities*. 2009;30(10): 2040–2044. Режим доступа: <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/EN/Y2009/V30/I10/2040>

15. Reynaud J. A., Malfoy B., Canesson P. Electrochemical investigations of amino acids at solid electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1980;114(2): 195–211. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(80\)80447-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(80)80447-5)

16. Horányi G. A direct and indirect radiotracer study of the adsorption of serine at a platinized platinum electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1991;304(1-2): 211–217. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)85503-h](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85503-h)

17. Мещеряков В. В., Попова С. С., Распопова Г. А., Боброва В. А. Электрохимическое поведение аминокислот на Pt- электроде. *Актуальные проблемы электрохимической технологии: Сб. ст. молодых ученых*. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т; 2000. с. 244–249.

18. Gu Y.-J., Sun S.-G., Chen S.-P., Zhen C.-H., Zhou Z.-Y. Adsorption of Serine on Pt single-crystal

electrodes in sulfuric acid solutions. *Langmuir*. 2003;23(19): 9823–9830. <https://doi.org/10.1021/la034758i>

19. Попова С. С., Окишева Н. А., Рябухова Т. О. Адсорбционно-электрохимическое поведение аминокислот на графитированном медном Cu(C)-электродe. *Вестник технологического университета*. 2016;19(9): 155–157. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25948195>

20. Шайдарова Л. Г., Зиганшина С. А., Будников Г. К. Электрокаталитическое окисление цистеина и цистина на угольно-пастовом электроде, модифицированном оксидом рутения (IV). *Журнал аналитической химии*. 2003;58(6): 640–645. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17278092>

21. Reynaud J. A., Malfoy B., Canesson P. Electrochemical investigations of amino acids at solid electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1980;114(2): 195–211. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(80\)80447-5](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(80)80447-5)

22. Тюкавкина Н. А., Бауков Ю. И. *Биоорганическая химия: учебник для вузов*. М.: Дрофа; 2005. 542 с.

23. Галюс В. *Теоретические основы электрохимического анализа*. М.: Мир; 1974. 552 с.

24. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. New York: John Wiley & Sons; 2001. 833 p.

25. Laviron E. The use of polarography and cyclic voltammetry for the study of redox systems with adsorption of the reactants. Heterogeneous vs. surface path. *J. Electroanal. Chem.* 1995;382(1-2): 111–127.

Информация об авторах

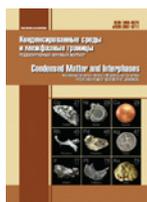
Введенский Александр Викторович, д. х. н., профессор, профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail alvved@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>.

Бобринская Елена Валерьевна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: elena173.68@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7123-4224>.

Шереметова Елена Юрьевна, магистрант 2 года обучения, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация.

Фролова Ангелина Игоревна, специалист, 5 курс, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация.

Поступила в редакцию 20.04.2021; одобрена после рецензирования 19.05.2021; принята к публикации 15.09.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.

**Оригинальные статьи**

Научная статья

УДК 537.87

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3665>**Энтропийные особенности проявления PeTa эффекта при фазовых превращениях воды****Г. С. Бордонский**✉*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
Недорезова 16а, Чита 672014, Российская Федерация***Аннотация**

Обсуждается гипотеза о возникновении нетеплового излучения сред при фазовом переходе I-го рода при конденсации пара или кристаллизации расплава (PeTa эффект), высказанная В. А. Татарченко и М. Е. Перельманом. Общепринятая точка зрения заключается в том, что скрытая теплота фазового превращения может выделяться только в виде теплоты. В своих рассуждениях авторы гипотезы при доказательстве существования эффекта возникновения нетеплового излучения и рассмотрении подтверждающих его фактов не учитывали особенностей начального и конечного состояний среды (то есть их энтропию). Для уточнения физики процесса кристаллизации жидкости и возможности появления нетеплового излучения нами рассмотрены особенности случая кристаллизации воды и образования льда. На этот процесс ссылаются авторы гипотезы для ее доказательства. Показано, что в условиях разнообразных экспериментов необходимо рассматривать как состояние (структуру) исходных образцов воды, так и образовавшегося льда, который может состоять из различных кристаллических модификаций с хаотической укладкой. Эти особенности начальных и конечных состояний, то есть знание энтропии образцов воды и льда в условиях реальных экспериментов и для наблюдаемых природных явлений, усложняют оценки характеристик возможного излучения. Энтропия начального и конечного состояний определяются процедурой приготовления системы и особенностями динамики фазового перехода. Ее значения зависят от макроскопических параметров, а также от микроструктуры сред, определение которых в каждом конкретном случае является весьма сложной задачей. Кроме того, во многих случаях приходится иметь дело с метастабильными средами, для которых необходим учет влияния флуктуаций на протекание процесса фазового перехода и не применимы представления равновесной термодинамики. Однако именно для таких сред возможно возникновение нетепловых излучений в соответствии с законами самоорганизации в нелинейных слабо неравновесных объектах. В эксперименте с замораживанием концентрированного спирта с целью получения глубоко переохлажденной воды в настоящей работе показан способ приготовления низкоэнтропийной среды с последующим ее фазовым превращением в лед. Представляется, что для нахождения характеристик PeTa излучения требуется учет энтропийных ограничений в каждом конкретном случае, что позволит оценить спектр возможных нетепловых излучений и их характеристики.

Ключевые слова: фазовый переход, нетепловое излучение, переохлажденная вода, энтропия**Для цитирования:** Бордонский Г. С. Энтропийные особенности проявления PeTa эффекта при фазовых превращениях воды. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 468–474. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3665>**For citation:** Bordonskiy G. S. Entropy features of the PeTa effect during phase transformations of water. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 468–474. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3665>✉ Бордонский Георгий Степанович, e-mail: lgc255@mail.ru

© Бордонский Г. С., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Известно, что протекание химических реакций определяется энергетическими характеристиками и энтропией продуктов реакций. В частности, для изотермических, близких к равновесным, процессов их направление определяется энергией Гиббса. Энергетические и энтропийные ограничения также относятся и к фазовым переходам вещества в изолированных и закрытых системах.

В ряде работ [1–3] были обнаружены нетепловые излучения при фазовых переходах I-го рода. Этот эффект назвали РеТа эффектом по фамилиям исследователей, которые детально описали данное явление (Perelman M. E., Tatarchenko V. A.). Экспериментально близкие к РеТа эффекту явления были обнаружены для усиления микроволнового излучения при деформации кристаллов льда [4], при фазовых превращениях в ферромагнитных сплавах [5], при сонолюминесценции [6].

С точки зрения энергетических соотношений, например, при фазовом переходе вещества из жидкого в твердое состояние, предполагаемая энергия квантов излучения для моля вещества согласно [1–3] находится из равенства:

$$h\nu = \frac{\lambda}{N_A}, \text{ где } h - \text{ постоянная Планка, } \nu - \text{ частота электромагнитного излучения, } N_A - \text{ число Авогадро, } \lambda - \text{ удельная теплота фазового перехода. Возможен и многофотонный процесс излучения: } h\nu = n \frac{\lambda}{N_A}, \text{ где } n - \text{ число фотонов в}$$

единичном акте излучения. По выполненным оценкам в большинстве случаев кванты энергии находятся в инфракрасном диапазоне. Поскольку объяснение эффекта вызвало неоднозначную оценку, как отмечено в [2], представляет интерес рассмотреть другие аспекты данного вопроса.

В частности, в [1–3] были учтены, прежде всего, энергетические и квантово-механические особенности РеТа эффекта. При этом имеется сложный вопрос о вероятности рассматриваемых событий. Представляется, что для его решения требуется внимательное рассмотрение начального и конечного состояний системы с точки зрения изменения энтропии, то есть выполнения второго начала термодинамики. Энтропия системы определяется весьма многообразными структурными характеристиками среды и электромагнитного излучения (объемом компонент; спектром, поляризацией и направленностью из-

лучения; формой частей системы; их взаимным расположением в пространстве и т. д.).

Цель настоящей работы заключалась в том, чтобы рассмотреть на примере замерзания воды, на качественном уровне энтропийные особенности РеТа эффекта, которые ранее исследователями не учитывались.

Постановка задачи. При рассмотрении РеТа эффекта возникает ряд вопросов. 1 – не ясно, какая доля энергии может перейти в монохроматическое излучение или другие виды нетеплового излучения и каковы их характеристики (степень когерентности, спектр и т. д.). 2 – при каком виде процессах могут возникать РеТа и родственные ему излучения (например, при кавитации, переохлаждении с последующим фазовым переходом, импульсах давления и т. п.). Представляется, что для ответа на эти вопросы необходимо учесть энтропийные ограничения, а не только закон сохранения энергии и представления квантовой механики о вероятности излучательных переходов. Известно, что в изолированных системах энтропия не может самопроизвольно уменьшаться (т. е. энергию системы нельзя эффективно трансформировать в энергию монохроматического излучения, имеющую более низкую энтропию).

2. Теоретическое рассмотрение

Как следует из работы автора [3], академик А. Д. Сахаров (в частном сообщении) обратил внимание на процесс замерзания переохлажденной воды, при котором возможен сброс энергии из образца радиационным путем с возникновением нетеплового излучения. Его регистрация могла бы послужить экспериментальным подтверждением существования РеТа эффекта. Это следует из того, что относительно быстрый переход из жидкого в твердое состояние вещества объемной воды, наблюдаемый в некоторых экспериментах, невозможен, так как не обеспечивается процессом теплопроводности.

Рассмотрим этот процесс фазового превращения с точки зрения 2-го начала термодинамики. Обозначим S_0 энтропию начального состояния (для моля жидкой воды), S_L – энтропию образовавшегося льда, S_E – энтропию выделившейся энергии, равной скрытой теплоте фазового перехода. S_E при этом представим в виде суммы двух компонент: $S_E = S'_E + S''_E$, где S'_E – связана с тепловой энергией, а S''_E – с нетепловым излучением. Тогда из второго начала термодинамики следует:

$$S'_E + S''_E + S_L \geq S_0, \text{ или } (S'_E + S''_E) \geq (S_0 - S_L) \quad (1).$$

Если весь процесс фазового перехода сопровождается выделением теплоты (при квазистатических процессах), то для одного моля вещества $(S_0 - S_L) = \frac{\lambda}{T_0}$, где T_0 – температура фазового перехода (предполагается, что жидкая вода первоначально находится при T_0 , то же для образовавшейся твердой фракции).

В случае возникновения РеТа эффекта и выделения части энергии (E'') в виде излучения при превращениях с одним моле воды соотношение (1) представляется в виде:

$$(S_0 - S_L) \leq \left(\frac{\alpha\lambda}{T_0} + S''_E \right), \quad (2),$$

где $\alpha = (0...1)$ характеризует долю тепловой энергии, выделившейся в процессе фазового превращения. Полная энергия: $E = \alpha\lambda + E'' = \alpha\lambda + (1 - \alpha)\lambda$. Отношение $E''/E = (1 - \alpha)$ характеризует энергетический выход РеТа эффекта.

Для равновесного фазового перехода значение разности S_0 и S_L равно $\frac{\lambda}{T_0}$, тогда из (2) сле-

дует, что при $\alpha < 1$ (то есть в случае возникновения излучений), S''_E , отнесенная к единице энергии, должна быть не ниже, чем для процесса теплопередачи контактным путем. Это можно проверить, если в (2) использовать знак равенства и

$$(S_0 - S_L) = \frac{\lambda}{T_0}, \text{ тогда минимальная } S''_E = \frac{(1 - \alpha)\lambda}{T_0}.$$

Отсюда следует вывод о термодинамическом запрете на РеТа эффект, точнее на то, что энтропия излучения для равновесного фазового перехода не может быть ниже энтропии при выделении энергии в виде теплоты.

Данный вывод вполне очевиден, так как электромагнитное излучение с узкой полосой из-за его «упорядоченности» имеет низкую энтропию. Причем $S''_E \sim \Delta\nu\Delta\phi$ [7], где $\Delta\nu$ – ширина полосы частот электромагнитного излучения, $\Delta\phi$ – ширина телесного угла пучка излучения. Для случая, когда $\Delta\nu$ или $\Delta\phi$ стремятся к нулю, S''_E также стремится к нулю, и соотношение (2) не выполняется, если α будет меньше единицы (при фиксированных S_0 и S_L).

Вместе с тем, в реально существующих физических системах разность $(S_0 - S_L)$, присутствующую в формулах (1, 2), можно понизить путем приготовления специального началь-

го состояния, приводящего к уменьшению данной разности. Для этого следует понизить S_0 и повысить S_L . Рассмотрим оба случая.

2.1. Увеличение S_L . Это возможно, если структура образовавшегося льда нарушена, например, часть льда находится в аморфном состоянии, или возникают смешанные структуры с хаотическим расположением кристаллов льда Ih и Ic. В недавних работах сообщалось об открытии переходных форм при фазовом переходе воды [8, 9] в виде так называемого стекового (штабелированного) льда I_{SD} , представляющего собой смесь льдов Ih (гексагонального) и Ic (кубического) со сложной хаотизированной структурой. Предполагают, что предыдущие сообщения об экспериментальном определении кубического льда на самом деле относятся к стековому льду.

2.2. Уменьшение S_0 . Уменьшить S_0 можно путем переохлаждения воды. Переохлаждение в природной среде наблюдали для облачного аэрозоля до -37.5 °C [10]. В этом случае энтропия переохлажденной метастабильной воды S_{0S} ниже исходного состояния S_0 на значение

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T_x} \frac{\delta Q}{T}, \text{ здесь } \delta Q - \text{ вариация тепловой энергии, } T_x - \text{ температура переохлаждения. Чем ниже } T_x, \text{ тем меньше новое значение } S_{0S}.$$

Кроме того, понижение энтропии может возникать из-за ее уменьшения, определяемого геометрией частей системы, если объем воды разделить на отдельные фрагменты небольшого размера (в случае водного аэрозоля или пленок на поверхности пор или мелких частиц).

Интеграл для ΔS существенно зависит от значения T_x . Однако здесь для случая воды имеются дополнительные сложности. Согласно многочисленным исследованиям, теплоемкость переохлажденной воды при постоянном давлении имеет тенденцию к резкому возрастанию при приближении к -45 °C (при нормальном атмосферном давлении) [11]. Данная особенность определяется влиянием второй критической точки воды и появлением линии Видома, локусе повышенных флуктуаций плотности и энтропии жидкой объемной воды [11, 12]. Хотя достижение -45 °C без кристаллизации воды практически весьма затруднено, уменьшение энтропии при переохлаждении возможно, например, в пористых средах с наноразмерными порами, где наблюдали переохлаждение объемной воды до -70 °C [13]. Из-за роста теплоемкости при процессе переохлаждения жидкой воды энтропия

уменьшается нелинейно от температуры, резко падая вблизи $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Возможно по этой причине температура гомогенной нуклеации (т. е. ниже которой существует только кристаллический лед) считается равной приблизительно $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$, то есть соответствует более высокому значению, чем температура на линии Видома.

В графическом виде участок процесса, где возможно возникновение РеТа излучения при переохлаждении воды, представлен на рис. 1. На графике имеется начальная точка А. Точка 1 соответствует температуре T_0 , при которой экспериментально наблюдается образование льда для объемной воды. До точки 2 при определенных условиях возможно переохлаждение жидкой воды с образованием метастабильной воды с пониженной энтропией. Участок 2–2' является областью возможного проявления РеТа эффекта, где наблюдается неравновесный фазовый переход. 2'–3 – область «нормального», то есть равновесного фазового превращения жидкости в кристаллическое тело с выделением теплоты. Иными словами, в области 2–2' выделяется на единицу массы образовавшегося льда больше тепловой энергии, т. к. среда нагревается от T_x до T_0 по сравнению с областью 2'–3. При этом теплота забирает больше энтропии, чем для участка 2'–3, где температура постоянна, но часть энергии может иметь пониженную энтропию.

3. Эксперименты

В качестве примера, где проявляется в явном виде особенность начального состояния, в нашей работе экспериментально исследовали замерзание ассоциированной жидкости – концентрированного этилового спирта, содержащего небольшое количество воды. В этом эксперименте предполагали получить экстремальное переохлаждение воды, выделяющейся при разложении ассоциатов при фазовом переходе спирта и, следовательно, ее особое начальное состояние с низкой энтропией. Данная методика впервые использована для переохлаждения воды. Для регистрации момента фазового перехода и его особенностей использовали бесконтактный метод, при котором регистрировали проходящее через образец электромагнитное излучение в микроволновом диапазоне. Изменение проходящей мощности в зависимости от температуры среды позволило определить начало фазового превращения, скорость выделения тепловой энергии и вариации температуры образца.

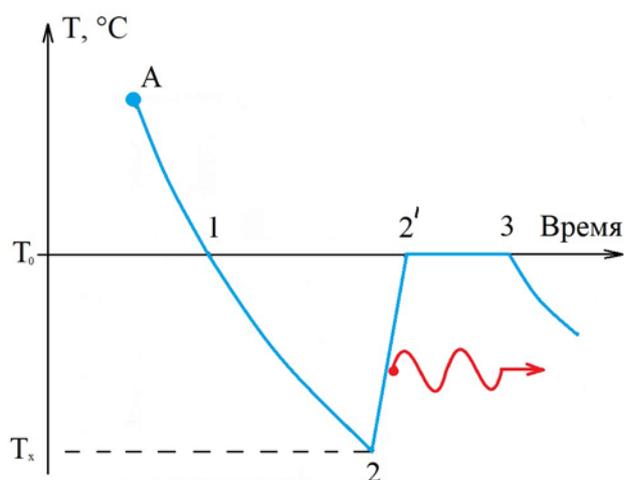


Рис. 1 Графическое представление охлаждения воды во времени и участка, где возможно возникновение РеТа излучения при процессе переохлаждения некоторого объема воды. Волнистой стрелкой отмечено излучение из области 2–2' на графике температуры от времени (нетепловое излучение)

В эксперименте проводили просвечивание образца нанопористого сорбента, насыщенного спиртом, излучением в микроволновом диапазоне на частоте 34 ГГц и помещенного в отрезок волновода. В установке для проведения эксперимента использовали маломощный генератор на диоде Ганна и кристаллический детектор. Волновод, в котором размещали образец, имел прямоугольное сечение 3.4 мм на 7.2 мм. Образец в кювете в виде пластины толщиной 5 мм с порошком сорбента размещали в волноводе под углом ~ 45 градусов к оси волновода для устранения интерференционных эффектов. Измеряли мощность прошедшего излучения и температуру среды в зависимости от времени при охлаждении образца холодными парами азота. Для приготовления образца этиловый спирт и силикагель КСКГ выдерживали в эксикаторе для насыщения сорбента. Средний размер пор КСКГ составлял 8 нм.

В эксперименте использовали этиловый спирт, имеющий концентрацию 95 %. Спирт содержал 5% воды, при котором его температура замерзания имеет значение около $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$. В момент фазового перехода должно было происходить выделение воды, которая оказывалась глубоко переохлажденной. Ее замерзание происходило по схеме, близкой к представленной на рис. 1 для области 2–2'. Температуру среды измеряли при помощи термопары. Точность опреде-

ления температуры порядка нескольких градусов. Постоянная времени термодпары около 0.1 с. Запись сигналов осуществляли системой сбора информации Agilent со скоростью два измерения в секунду. Результаты измерений проходящей мощности микроволнового излучения от температуры среды приведены на рис. 2.

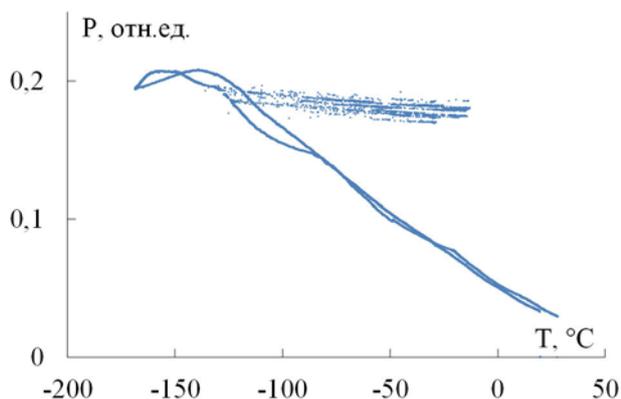


Рис. 2 Изменение проходящей мощности микроволнового излучения (P), в относительных единицах, через волноводную секцию с силикагелем, насыщенным 95 % этиловым спиртом, в зависимости от температуры среды

При охлаждении образца были обнаружены множественные скачки температуры при кристаллизации спирта в некотором интервале времени, когда температура была несколько ниже $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$, с быстрым разогревом среды. Такое явление хорошо известно в криологии и объясняется замерзанием неравновесной переохлажденной воды. Множественные скачки можно объяснить неоднородностью распределения температуры в объеме образца и вариациями параметров сорбента со спиртом и порового пространства. Поскольку время измерения между отдельными точками равнялось 0.5 с, можно оценить по точкам графиков время одного скачка температуры при замерзании выделяющихся объемов воды. Оно составило значение около минуты. Приращение температуры при скачке приближалось к $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (на графиках наблюдали значение приблизительно равное $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, возможно из-за тепловой инерции среды и термодпары, а также пространственного разнеса термодпары и активных областей, где происходит выделение теплоты). Очевидно, что выбросы теплоты сопровождались образованием льда из состояния воды с пониженной энтропией. Относительно энтропии образовавшегося стекловатого льда в настоящее время нет данных,

позволяющих выполнить оценку этой величины. Сообщалось, что во льду I_{SD} доля кубического льда может достигать 70 % [8].

Полученные результаты подтвердили высказанное предположение о выделении теплоты переохлажденной метастабильной водой с низкой начальной энтропией при температурах значительно ниже точки равновесного фазового перехода, что создает предпосылки для возникновения нетеплового излучения.

4. Обсуждение

Дополнительная сложность рассматриваемого процесса заключается в том, что испускание квантов во внешнюю среду затруднено их поглощением в объеме жидкой и твердой фаз. Поэтому наблюдать РеТа эффект можно только с поверхностного слоя порядка толщины скин-слоя воды. Для теплового ИК-диапазона значение скин-слоя для воды и льда имеет значение порядка 10 мкм. Это приводит к тому, что в соотношении (1) знак равенства не будет выполняться, и остается знак «>», усложняющий анализ системы. При этом в эксперименте нетепловое излучение может не регистрироваться.

Возможно, что при использовании пористых, слабо увлажненных сорбентов, выходящее из среды излучение в ИК-диапазоне может существенно не ослабляться, если материал матрицы имеет достаточную прозрачность в данном диапазоне длин волн.

В выполненном эксперименте с концентрированным этиловым спиртом показана возможность глубокого переохлаждения воды, которая образуется при замерзании спирта и в начальный момент имеет температуру его фазового превращения $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$. При таком глубоком переохлаждении вода обладает экстремально низкой энтропией. Интересно отметить, что ниже этой температуры возникает стеклование воды (приблизительно при $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$), которая представляет собой аморфный (неупорядоченный) лед.

Для выполнения аналогичного эксперимента с целью обнаружения нетепловых электромагнитных излучений требуются достаточно быстродействующие измерительные приборы для регистрации электромагнитных полей. В выполненном эксперименте по замораживанию спирта, находящегося в пористой среде, скачки температуры наблюдали за время порядка десятков секунд, а интенсивность микроволнового излучения существенно не изменялась. Это связано с тепловой инерцией матри-

цы сорбента и использованных измерительных устройств: микроволнового детектора, термодпары. По предлагаемой методике можно искать более низкочастотные излучения, хорошо проникающие через среду, чем излучения в ИК-диапазоне, рассмотренные в [1–3], например, на частотах ниже 1 ГГц.

В качестве примера использования энтропийного подхода выполним оценку энергии нетеплового излучения при кристаллизации переохлажденной воды в облачном аэрозоле, например, при температуре $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Примем ряд упрощающих оценку предположений о том, что стекловый лед не образуется, и не будем учитывать изменение энтропии воды при дроблении на капли в аэрозоле. Также примем неизменность значения теплоемкости воды при постоянном давлении (C_p) в интервале от 0 до $-10\text{ }^\circ\text{C}$. При процессе переохлаждения воды ее энтропия уменьшается на $\Delta S = C_p \int_{T_0}^{T_x} \frac{dT}{T}$, где $T_0 = 273\text{ }^\circ\text{C}$,

$T_x = 263\text{ }^\circ\text{C}$, $C_p = 4.2\text{ Дж/(г}\cdot\text{град)}$. После вычислений получаем $\Delta S = 0.15\text{ Дж/(г}\cdot\text{град)}$. Для равновесного процесса для 1 грамма воды это изменение составит $S' = \lambda/T_0 \approx 1.2\text{ Дж/(г}\cdot\text{град)}$, здесь $\lambda = 333\text{ Дж/г}$. Разность энтропии ($S_0 - S_L$) обеспечивается оттоком тепловой энергии. Если эта разность уменьшается при том же оттоке энергии, то часть энергии (то есть E'') в предельном случае может иметь нулевую энтропии. Это означает возможность возникновения РеТа эффекта.

Относительная доля энергии нетеплового излучения $E''/\lambda = \Delta S/(S_0 - S_L)$, откуда $E'' = T_0 \Delta S$. Отношение, то есть доля энергии излучения на единицу массы вещества составит в данном примере 0.12. Однако надо учесть, что в процессе фазового превращения температура среды повышается, и ее эффективная температура будет выше $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Если считать этот процесс линейным, то эффективное ΔS будет в два раза ниже. Следовательно, окончательная оценка доли энергии нетеплового излучения в общем балансе выделившейся энергии составит 0.06.

Следует отметить, что низкочастотные электромагнитные поля при замерзании воды на частотах ниже 1 МГц ранее регистрировали, например, в [14], однако их возникновение интерпретировали, как связанное с релаксацией пространственных или поверхностных зарядов. Кроме того, в начальный момент замерзания переохлажденной воды из-за быстрого выделения энергии наблюдается резкое возраста-

ние производства энтропии (производной энтропии по времени). В соответствии с термодинамикой необратимых процессов в этом случае возможно появление упорядоченных структур [15], следовательно, рассмотрение электромагнитных излучений можно выполнять и с использованием этих представлений. То же относится к рассмотрению излучений при кавитации [2] и при других слабо неравновесных процессах [6].

5. Выводы

1. Показано на примере кристаллизации воды, что РеТа эффект, связанный с возникновением нетепловых излучений при фазовом переходе I-го рода возможен только в специально подготовленных системах. Такие системы из-за пониженного значения их энтропии (и в случае уменьшения энергетического барьера образования зародышей твердой фазы) должны находиться в метастабильном состоянии. При иницировании фазового перехода в системе будет происходить неравновесный фазовый переход, при котором возможно возникновение нетеплового излучения.

2. Для конкретного случая фазового перехода глубоко переохлажденной воды показана необходимость тщательного изучения вопроса о генерации электромагнитных нетепловых излучений, характеристики которых зависят от энтропии исходного и конечного состояний. То же относится к любым другим средам, каждая из которых обладает своими уникальными свойствами. Энтропия начального и конечного состояний определяется процедурой приготовления образцов, особенностями фазового перехода, макро и микро структурой среды в начальном и конечном состояниях. Эти особенности будут определять широкий набор характеристик излучений (интенсивность, частотный спектр, когерентность, направленность, поляризацию).

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. Perelman M. E., Tatartchenko V. A. Phase transition of the first kind as radiation processes. *Physics Letters A*. 2008;372(12): 2480–2483. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2007.11.056>
2. Tatartchenko V. A., Smirnov P. V., Wu Y. First order phase transitions as radiation processes. *Optics*

- and Photonics Journal*. 2013;3: 1–12. <https://doi.org/10.4236/opj.2013.38A001>
3. Tatartchenko V. A. Sonoluminescence as the PeTa radiation. *Optics and Photonics Journal*. 2017;7: 27–55. <https://doi.org/10.4236/opj.2017.72004>
4. Бордонский Г. С., Гурулев А. А., Орлов А. О., Цыренжапов С. В. Усиление микроволнового излучения во льду при фазовом переходе, вызванном давлением. *Письма в журнал технической физики*. 2012;19: 30–36. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20327992>
5. Бычков И. В., Голунов В. А., Каленов Д. С., Каманцев А. П., Кучин Д. С., Коледов В. В., Кузьмин Д. А., Мериакри В. В., фон Гратовски С. В., Пархоменко М. П., Маширов А. В., Шавров В. Г. Собственное излучение и коэффициент отражения ЭМВ в диапазоне 8 мм сплавов $Ni_{2.14}Mn_{0.81}GaFe_{0.05}$ и $TiNi$ в температурном интервале вблизи фазовых переходов 1-го и 2-го рода. *Журнал радиоэлектроники*. 2014;12: 1–20. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23206423>
6. Tatartchenko V. A. Bubble glow at hydrothermal vents as the PeTa radiation. *Optics and Photonics Journal*. 2019;9(11): 189–217. <https://doi.org/10.4236/opj.2019.911017>
7. Петрушкин С. В., Самарцев В. В. Лазерное охлаждение твердых тел. М.: Физматлит; 2004. 224 с.
8. Salzman C. G. Advances in the experimental exploration of water's phase diagram. *The Journal of Chemical Physics*. 2019;150(6): 060901. <https://doi.org/10.1063/1.5085163>
9. Leoni P., Russo J. Non-classical nucleation pathway in stacking-disordered crystals. *Physical Review X*. 2021;11(3). <https://doi.org/10.1103/physrevx.11.031006>
10. Rosenfeld D., Woodley W. L. Deep convective clouds with sustained supercooled liquid water down to -37.5 °C. *Nature*. 2000;405(6785): 440–442. <https://doi.org/10.1038/35013030>
11. Gallo P., Amann-Vinkel K., Angell C. A., Anisimov M. A., Caupin F., Chakravarty C., Lascaris E., Loerting T., Panagiotopoulos A. Z., Russo J., Sellberg J. A., Stanley H. E., Tanaka H., Vega C., Xu L., Petterson L. G. M. Water: a tail of two liquids. *Chemical Review*. 2016;116(13): 7463–7500. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00750>
12. Бордонский Г. С., Гурулев А. А. О физико-химических превращениях с участием воды вблизи температуры -45 °C. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(4): 478–489. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2359>
13. Limmer D. T., Chandler D., Phase diagram of supercooled water confined to hydrophilic nanopores. *Journal of Chemical Physics*. 2012;137(4): 044509/11. <https://doi.org/10.1063/1.4737907>
14. Шибков А. А. Собственное электромагнитное излучение растущего льда. *Вестник тамбовского университета*. 2009;14(6): 1192–1195. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13067701>
15. Пригожин И. *Введение в термодинамику необратимых процессов*. Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика; 2001. 160 с.

Информация об авторе

Бордонский Георгий Степанович, д. ф.-м. н., профессор, г. н. с. лаборатории геофизики криогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН; Чита, Российская Федерация; e-mail: lgc255@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0009-0822>.

Поступила в редакцию 06.06.2021; одобрена после рецензирования 06.07.2021; принята к публикации 15.09.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 53.044

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3666>

Цилиндрическая модель электрохромного окрашивания тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия с точечными контактами

П. П. Борисков¹✉, С. В. Бурдюх^{1,2}, О. Я. Березина¹

¹Петрозаводский государственный университет,
пр. Ленина 33, Петрозаводск 185910, Российская Федерация

²Институт геологии КарНЦ РАН,
ул. Пушкинская 11, Петрозаводск 185910, Российская Федерация

Аннотация

В работе анализируются эксперименты по кинетике внутреннего электрохромного эффекта в тонких (микронных) пленках ксерогеля гидратированного пентаоксида ванадия с точечными контактами. Представлена цилиндрическая модель электрохромного окрашивания, на основе которой оценивается концентрация центров окраски в исходной пленке и при ее дополнительном гидрировании методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации.

Сравнение рассчитанных концентраций центров окраски с равновесной концентрацией протонов ксерогеля указывает, что подвижность протонов, мигрирующих из глубины пленки в прикатодную область и участвующих в электрохимической реакции, не является определяющим фактором кинетики электрохромизма.

Одним из способов увеличения скорости электрохромного окрашивания может стать создание слоистых пленочных структур на основе гидратированного пентаоксида ванадия с повышенной общей электронной проводимостью и, как следствие, с низким фарадеевским сопротивлением электрохромной катодной реакции.

Ключевые слова: электрохромный эффект, гидратированный пентаоксид ванадия, плазменно-иммерсионная ионная имплантация, кинетика ионного тока

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0752-2020-0007).

Для цитирования: Борисков П. П., Бурдюх С. В., Березина О. Я. Цилиндрическая модель электрохромного окрашивания тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия с точечными контактами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 475–481. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3666>

For citation: Boriskov P. P., Burdyukh S. V., Berezina O. Ya. Cylindrical model of electrochromic colouration of hydrated vanadium pentoxide thin films with point contacts. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 475–481. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3666>

✉ Борисков Петр Петрович, e-mail: boriskov@petsu.ru

© Борисков П. П., Бурдюх С. В., Березина О. Я., 2021

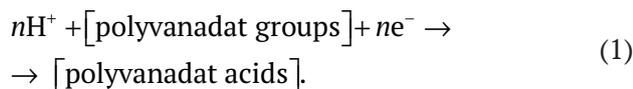


1. Введение

Электрохромизм – это явление обратимого изменения оптических свойств материала (светопропускания и цвета) под действием электрического поля в результате инжекции/экстракции ионов водорода или щелочных металлов [1]. В подавляющем числе случаев эффект протекает в присутствии внешнего электролита, который выступает в качестве одного из электродов (анода) и инжектора ионов в электрохромный материал. Такой тип электрохромного эффекта нашел применение в электрохромных индикаторах и газовых сенсорах [1–3].

Ранее нами был обнаружен и описан [4, 5] внутренний электрохромный эффект (ВЭХЭ) без контакта с электролитом в тонких пленках ксерогеля гидратированного пентаоксида ванадия (ГПВ) $V_2O_5 \times nH_2O$. При подаче ступенчатого импульса напряжения между двумя точечными электродами, приложенными к поверхности пленки, образуется окрашенное (красное) пятно вокруг катода (см., например, цветной рис. 3 [6]). Обычно окрашенная область сохраняется в течение многих часов, но исчезает за несколько минут после подачи обратного (инверсного) напряжения. ВЭХЭ имеет пороговый характер, то есть ниже определенного уровня напряжения электрохромизм отсутствует. Чем больше напряжение электрохромной ячейки превышает пороговый уровень, тем эффект проявляется сильнее: катодное пятно имеет более насыщенный красный цвет, большую площадь и скорость нарастания. В полностью высушенном образце ГПВ (удаление воды), который соответствует структуре V_2O_5 , ВЭХЭ практически отсутствует [4–6].

ВЭХЭ также отсутствует в водородно-ванадиевых бронзах, где максимальная степень окисления ванадия равна 4. С другой стороны, ряд высших поливанадиевых кислот (степень окисления ванадия 5) имеют в кислотных растворах красный цвет. В связи с этим нами была высказана гипотеза [5], что причиной электрохромизма в ГПВ является миграция протонов в прикатодную область с последующей реакцией образования фрагментов высших поливанадиевых кислот, как центров окраски типа



В качестве поливанадатных групп могут выступать дефекты, включающие ионы-фрагменты, например, гексаванадата $V_6O_{17}^{-4}$, образующие

по реакции (1) молекулы (кластеры) гексаванадиевой кислоты ($H_4V_6O_{17}$).

Рентгеновские исследования ГПВ показывают [7], что материал имеет квазиодномерную слоистую структуру, где спутанные волокна с преимущественной ориентацией вдоль подложки соединены молекулами воды. Сравнение ионной и электронной составляющих проводимости ГПВ указывает, что этот материал обладает смешанным ионно-электронным зарядопереносом [8–10]. Электронная проводимость ГПВ имеет ярко выраженный активационный характер с очень низкой подвижностью [9] и зависит от содержания ионов V^{4+} , которые находятся в составе дефектов и примесей. Ионная составляющая проводимости, в свою очередь, зависит от содержания воды в ГПВ и при снижении её концентрации резко уменьшается [9]. Считается, что механизмом ионной проводимости является миграция протонов через упорядоченно выстроенные молекулы воды с водородными связями. Тем не менее, есть предположения [10], что протоны могут также совершать прыжковую миграцию по ванадий-кислородным (V_2O_5) слоям ГПВ.

В данной работе анализируются наши эксперименты [6, 11] по кинетике ВЭХЭ и проходящего тока в тонкопленочной структуре ГПВ с точечными контактами в условиях дополнительного (однородного и неоднородного) гидрирования ксерогеля методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ). На основе цилиндрической модели электрохромного окрашивания пленки оценивается концентрация центров окраски электрохромизма ГПВ.

2. Экспериментальная часть

Синтез пленок ГПВ осуществлялся жидкофазным золь-гель методом [1–3, 5]. В наших экспериментах гель пентаоксида ванадия толщиной $h \sim 1$ мкм наносился на стеклянную подложку. Далее образцы высушивались в течение суток при комнатной температуре, так что их состав с частично удаленной водой по результатам рентгеновского анализа соответствовал фазе $V_2O_5 \times 1.8H_2O$ [6].

Гидрирование (легирование водородом) образцов проводилось в водородной плазме методом ПИИИ [6]. Блок-схема установки ПИИИ (рис. 1) состоит из рабочей камеры, внутри которой помещен столик для образцов, вакуумной системы, генератора плазмы, высоковольтной импульсной системы, системы подачи газа. На один из фланцев рабочей камеры крепится

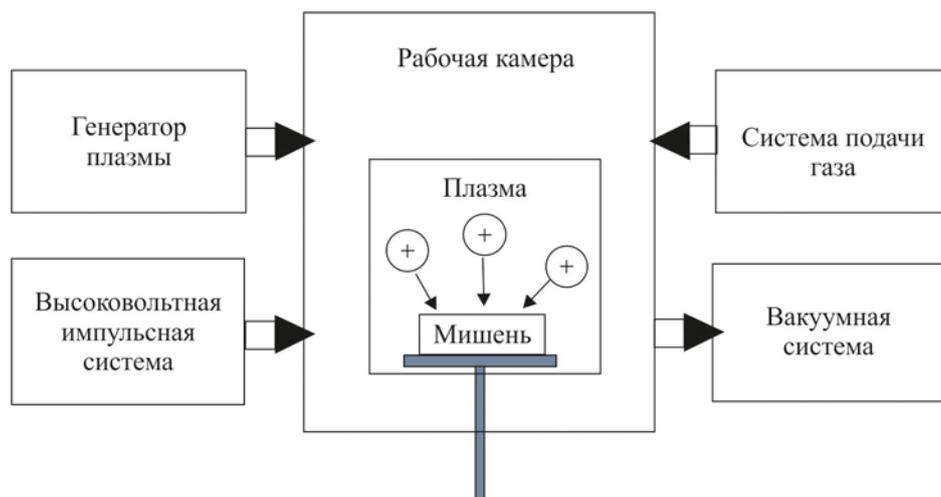


Рис. 1. Блок-схема установки ПИИИ

плазменный источник с накаливаемым катодом, с помощью которого в камере загорается дуговой разряд. Вакуумная система на основе форвакуумного насоса НВР-16Д и турбомолекулярного насоса 01 АБ-1500-004 позволяет откачать камеру до 10^{-4} Па. Импульсы напряжения подаются на рабочий столик через твердотельный коммутатор HVS-10-10. Газ в камеру напускается с помощью системы подачи газа, состоящей из двух регуляторов FC-260.

Имплантация ионов из плазмы (с давлением 4 Па) осуществлялась подачей на образец отрицательных высоковольтных импульсов (2 кВ) с частотой 1.7 кГц и длительностью 5 мкс. Амплитуда импульсов тока была 50 мА, а общее время обработки 30 мин. При этом доза имплантации составляла примерно $\sim 3.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При гидрировании часть образца могла закрываться прямоугольной маской, куда протоны не попадали. Область пленки, в которую имплантировался водород, меняла цвет с серо-зеленого на темно-зеленый. Причиной изменения цвета является частичная модификация ГПВ под действием ПИИИ, при которой, как установлено методом ядерного-магнитного резонанса [6], растет концентрация V^{+4} .

Регистрировалась скорость нарастания площади катодного пятна (рис. 2) и кинетика тока (рис. 3) между прижимными точечными контактами с радиусами $r_0 \sim 0.1$ мм и расстоянием $d = 3$ мм при подаче напряжения $U_0 = 30$ В в трех вариантах экспериментов: (I) – исходная пленка ГПВ, (II) – пленка, где катодная область – исходный ГПВ и анодная область – гидрированный ГПВ и (III) – полностью гидрированная пленка. Отметим, что определение площади электро-

хромного окрашивания по времени производилось с помощью снимков цифровой фотокамеры с разверткой 1 с, а ток регистрировался с помощью источника-измерителя Keithley 2400.

В начале процесса электрохромного окрашивания очень быстро (за единицы секунд) образуется красное пятно вокруг катода (см. цветной рис. 3 в [6]) фактически идеально круглой формы радиусом $\sim 0.4\text{--}0.5$ мм. Далее оно медленно увеличивается, достигая конечного размера (~ 2 мм) спустя 5–6 мин после включения напряжения. Скорость окрашивания и насыщенность красного цвета существенно отличаются в трех вариантах эксперимента. Наиболее ярко ВЭХЭ проявляется в неоднородном варианте (II): ско-

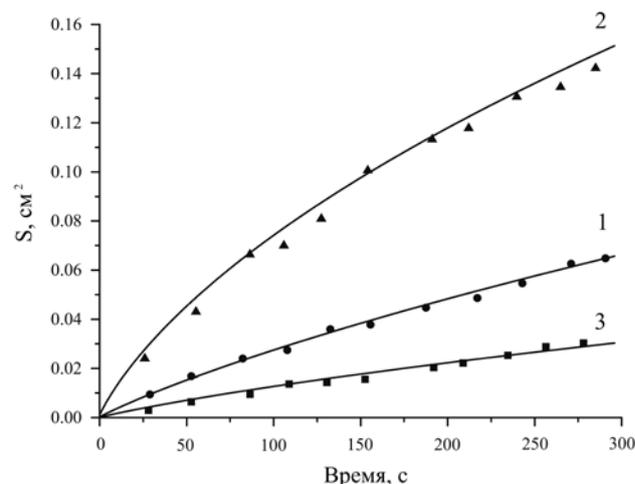


Рис. 2. Временная зависимость нарастания площади электрохромного пятна. 1 – исходная пленка (эксперимент I), 2 – неоднородная пленка (эксперимент II), 3 – полностью гидрированная пленка (эксперимент III)

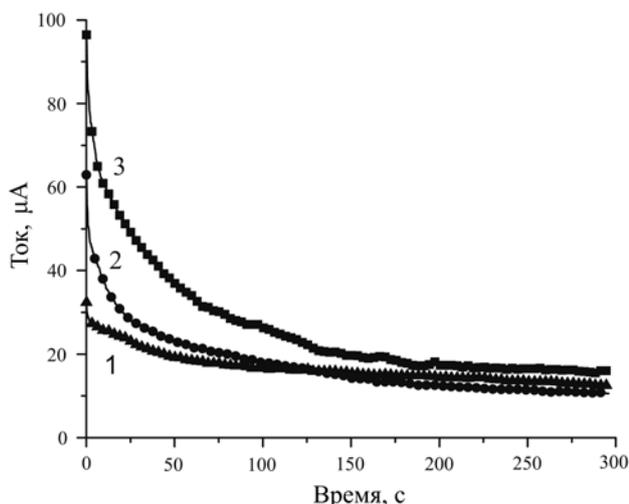


Рис. 3. Кинетика тока, протекающего через пленку ГПВ. 1 – исходная пленка (эксперимент I), 2 – неоднородный образец (эксперимент II), 3 – полностью гидрированная пленка (эксперимент III)

рость роста площади пятна максимальна (рис. 2, кривая 2), цвет пятна ярко-красный, насыщенный. Более слабый эффект проявляется в исходной пленке (рис. 2, кривая 1), а в полностью гидрированной пленке (рис. 2, кривая 3) он еще меньше заметен.

Регистрируемые токи (рис. 3) во всех вариантах экспериментов (I–III) вначале резко (за единицы мкс) возростали до максимума, после чего спадали по закону, близкому к экспоненциальному, до стационарных значений. Наибольший пик тока достигался в полностью гидрированной пленке (рис. 3, кривая 3), а наименьший – в исходной (рис. 3, кривая 1).

3. Модель электрохромного окрашивания

Общий регистрируемый ток $I(t)$ (рис. 3) в ГПВ, как в материале со смешанной электронно-ионной проводимостью, состоит из чисто электронного тока, протекающего через пленку, который мы считаем постоянным, и из изменяющегося со временем ионного тока $I_p(t)$. Ионный ток вовлекает в зарядоперенос дополнительные электроны внешней цепи, которые участвуют в электрохимической реакции ВЭХЭ (1), зарядении двойного слоя на границе электродов и, возможно, в процессе частичной адсорбции водорода на катоде. Поскольку для точечного контакта с очень малой площадью ($\sim 0.03 \text{ мм}^2$) можно пренебречь последними двумя процессами, то ионный ток определяется исключительно электрохимической реакцией (1). Эта реакция постепенно замедляется, и при больших временах (фактиче-

ски больше 300 с) электрохромное окрашивание (рис. 2) останавливается. Тогда можно считать, что чисто электронная составляющая $I(t)$ должна быть равна стационарному значению тока $I(t \rightarrow \infty) \equiv I_{st}$, когда ионный ток исчезает, то есть $I_p(t) = I(t) - I_{st}$. В свою очередь, в любой момент времени площадь окрашенной области $S(t)$ должна быть пропорциональна заряду протонов $Q(t)$, участвующих в ВЭХЭ реакции, а скорость ее нарастания – ионному току:

$$\frac{dS(t)}{dt} = \alpha \frac{dQ(t)}{dt} = \alpha I_p(t), \tag{2}$$

где коэффициент пропорциональности α мы назвали параметром эффективности электрохромизма [11].

Электрохромное пятно имеет почти круглую форму с центром на катоде. Это дает основания считать, что под действием поля центры окраски образуются в области, расположенной вокруг катода по форме, близкой к цилиндру (рис. 4). Действительно, расстояния между контактами намного больше толщины пленки ($d = 3 \text{ мм} \gg h = 1 \text{ мкм}$). Как известно, это есть условие цилиндрической геометрии растекания тока от точечных электродов, которое реализуется, например, в экспериментах по зондovому измерению проводимости тонких пленок на диэлектрических подложках [12].

Тогда примем упрощенную модель области электрохромного окрашивания в виде цилиндра вокруг катода с радиусом $R(t)$ и высотой, равной толщине пленки h . Рост наблюдаемого пятна –

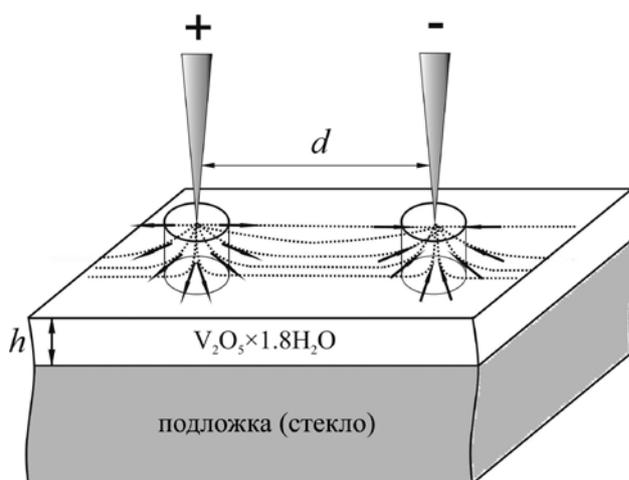


Рис. 4. Схема электрохромной пленки на основе ГПВ на диэлектрической подложке (стекло) с точечными (зондовыми) контактами. Показаны линии тока вокруг электродов, которые соответствуют цилиндрической геометрии

это процесс ВЭХЭ реакции (1) с движущейся границей, которой является боковая поверхность этого цилиндра с площадью $S_L(t) = 2\pi R(t)h$. Считаем, что в любой момент времени концентрация образующихся центров окраски внутри цилиндра равна N_s , а снаружи цилиндра она равна нулю. Тогда ионный ток определяется как

$$I_p(t) = J_p(t) \cdot S_L(t) = qN_s \frac{dR(t)}{dt} \cdot 2\pi R(t)h, \quad (3)$$

где плотность ионного тока $J_p(t)$ определяется как произведение концентрации ионного заряда qN_s (q – элементарный заряд) внутри цилиндра на скорость движения его границы ($dR(t)/dt$).

Можно выразить второе равенство в (3) как:

$$qN_s \frac{dR(t)}{dt} \cdot 2\pi R(t)h = qN_s \frac{dS(t)}{dt} h, \quad (4)$$

что дает прямую связь между ионным током и скоростью роста площади электрохромного пятна (площади верхнего основания цилиндра) $S(t) = \pi R^2(t)$:

$$I_p(t) = I(t) - I_{st} = qN_s h \frac{dS(t)}{dt}. \quad (5)$$

Сравнивая (2) и (5), получаем, что параметр эффективности электрохромизма обратно пропорционален концентрации образующихся центров окраски N_s :

$$\alpha = \frac{1}{qN_s h}. \quad (6)$$

Таким образом, определив скорости роста площади пятна из кривых рис. 2, а соответствующие ионные токи из экспериментов рис. 3, можно найти параметры эффективности электрохромизма и концентрации образующихся центров окраски из соотношений (5) и (6). В табл. 1 даны результаты расчетов, где также приводится сравнение N_s с оценочными значениями равновесной концентрации протонов ГПВ (N_0) для всех вариантов экспериментов (I–III).

Для исходной пленки (эксперимент I) значение N_0 мы рассчитали, исходя из химической формулы ГПВ ($V_2O_5 \times 1.8H_2O$), полученной по результатам рентгеновского анализа [5]. Поскольку

объем его тетрагональной элементарной ячейки $V_e = a \times b \times c = 1.118 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ($a = 11.5 \text{ \AA}$, $b = 3.6 \text{ \AA}$, $c = 27 \text{ \AA}$), а число атомов водорода равно 18 [10], то N_0 будет приблизительно равно $1.6 \cdot 10^{22}$ на 1 кубический сантиметр. Для полностью гидрированной пленки (эксперимент III) с дозой имплантации $3.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ согласно данным термogravиметрического анализа [6] это значение уменьшается в ~ 2.6 раза, что, по-видимому, связано с частичным испарением межслоевой воды при нагреве пленки (примерно до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ [6]) в процессе гидрирования.

Образец в эксперименте II характеризуется неоднородностью: катодная область – исходная пленка ГПВ, анодная область – гидрированная пленка ГПВ. Обе части пленки, как оценено выше, имеют разную концентрацию протонов, и в окрестности их границы неизбежно должен существовать диффузионный поток, выравнивающий эти концентрации. По нашему мнению, это перераспределение водорода обязательно имеет место, если учитывать время между обработкой ПИИИ и проведением эксперимента II (десятки минут), а также нагрев пленки, подвергнутой ПИИИ, захватывающий и катодную (необработанную) область. Тогда в качестве равновесной концентрации протонов в эксперименте II мы приняли среднее из оцененных выше концентраций для вариантов I и III.

Как видно из табл. 1, полученные значения концентрации образующихся центров окраски N_s во всех экспериментах более чем на порядок меньше равновесной концентрации протонов ГПВ N_0 . Таким образом, для осуществления ВЭХЭ реакции (1) протонов хватает в избытке даже внутри цилиндрической области электрохромного окрашивания. Тогда можно полагать, что подвижность протонов, с которой они мигрируют в прикатодную область из глубины пленки, не является существенной для кинетики электрохромизма. Определяющим фактором, от которого зависит скорость ВЭХЭ, должно являться фарадеевское контактное сопротивление электронов [13], участвующих в электрохимической реакции.

Так, для исходной и неоднородно гидрированной пленок (эксперименты I и II) концент-

Таблица 1. Параметры эффективности электрохромизма и концентрации центров окраски и протонов ГПВ

Параметры	Эксперимент I	Эксперимент II	Эксперимент III
α , cm^2/C	130	320	610
N_s , cm^{-3}	$3 \cdot 10^{20}$	$7.4 \cdot 10^{20}$	$1.4 \cdot 10^{20}$
N_0 , cm^{-3}	$1.6 \cdot 10^{22}$	$1.1 \cdot 10^{22}$	$6.2 \cdot 10^{21}$

рация потенциальных центров окраски должна быть одинакова, поскольку катодная область в эксперименте II закрыта от воздействия ПИИИ и идентична исходной пленке. Но, как мы видим (табл. 1), в варианте II наблюдается существенно большая (почти в 2.5 раза) скорость и концентрация образующихся центров окрашивания. Как указывалось в работе [11], причиной повышения эффективности электрохромизма при неоднородном гидрировании является снижение электронного сопротивления анодной области пленки, подвергнутой ПИИИ, и соответственно, рост фарадеевской проводимости ВЭХЭ реакции.

С другой стороны, в полностью обработанной ПИИИ пленке (эксперимент III) наблюдается очень слабый ВЭХЭ с малой концентрацией образующихся центров окраски (табл.1). По нашему мнению, это связано с плазменно-ионной модификацией материала, когда воздействие потока протонов на пленку частично восстанавливает в ГПВ V^{+5} до V^{+4} . Это приводит к росту электронной (прыжковой) проводимости ГПВ (увеличение концентрации V^{+4}) и увеличению общего тока (см. рис. 3, кривая 3), но одновременно уменьшается концентрация поливанадатных центров окраски, в которых ванадий должен быть пятивалентным [5].

4. Выводы

По результатам проведенного анализа ВЭХЭ в ГПВ можно сделать следующие выводы:

1. Тонкопленочная электрохимическая ячейка с точечными (зондовыми) контактами может быть представлена простой цилиндрической моделью растекания ионного тока. На основе этой модели в случае визуализации электрохимической реакции, как это имеет место при электрохромизме в ГПВ, можно оценить скорость реакции, а по кинетике тока – концентрацию образующихся реагентов (центров окраски). Концентрация центров окраски в пленке ксерогеля ГПВ в целом соответствует сильно разупорядоченной структуре материала с большим количеством дефектов, в качестве которых могут выступать фрагменты поливанадатных групп (со степенью окисления ванадия +5).

2. Определяющим фактором кинетики электрохромизма в ГПВ является не подвижность и концентрация протонов, мигрирующих из глубины пленки в прикатодную область, а скорость самой ВЭХЭ реакции, которая зависит от фарадеевского контактного сопротивления. Поэтому дополнительное гидрирование ГПВ само по

себе не может дать усиление электрохромизма, даже если снизить роль негативных факторов ПИИИ: сильный нагрев пленок с частичным испарением воды и восстановлением V^{+5} до V^{+4} . По нашему мнению, одним из способов увеличения скорости ВЭХЭ в ГПВ для прикладных приложений может быть создание электрохромных ячеек с повышенной электронной проводимостью, например, в виде структур с чередованием слоев исходного ГПВ и подвергнутых ПИИИ, а также иных гидрированных материалов с подвижными протонами и высокой электронной проводимостью.

Заявленный вклад авторов

Борисков П. П. – концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы. Бурдюк С. В. – концепция исследования и проведение эксперимента, Березина О. Я. – научное руководство, синтез образцов, 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. Monk P. M. S., Mortimer R. J., Rosseinsky D. R. *Electrochromism and electrochromic devices*. Cambridge University Press; 2007. 512 p. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511550959>
2. Chernova N. A., Roppolo M., Dillon A. C., Whittingham M. S. Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics. *Journal of Materials Chemistry*. 2009;19(17) 2526–2552. <https://doi.org/10.1039/B819629J>
3. Schneider K., Lubecka M., Czapla A. V_2O_5 thin films for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;236: 970–977. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.059>
4. Яковлева Д. С., Малиненко В. П., Пергамент А. Л., Стефанович Г. Б. Электрические и оптические свойства тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия при электрохромном эффекте. *Письма в журнал технической физики*. 2007;33: 75–80. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20326405>
5. Yakovleva D. S., Pergament A. L., Berezina O. Ya., Boriskov P. P., Kirienko D. A., Pikulev V. B. Internal electrochromism in vanadium pentoxide xerogel films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016;44: 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.01.003>

6. Burdyukh S. V., Berezina O. Ya., Pergament A. L., Lugovskaya L. A., Kolyagin Yu. G. Effect of hydrogenation on the optical properties and internal electrochromism in vanadium pentoxide xerogel films. *Thin Solid Films*. 2018; 656: 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.04.026>

7. Livage J. Vanadium pentoxide gels. *Chemistry of Materials*. 1991;3(4): 578–593. <https://doi.org/10.1021/cm00016a006>

8. Bullo J., Gourier D., Gallais O., et al. Thin layers deposited from V_2O_5 gels. I. A conductivity study. *J. Non-Cryst. Solids*. 1984;68(1): 123–134.

9. Barboux P., Baffier N., Morineau R., Livage J. Diffusion protonique dans les xerogels de pentoxyde de vanadium. *Solid State Ionics*. 1983;9-10: 1073–1080. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90133-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90133-9)

10. Sanchez C., Bobonneau F., Morineau R., Livage J. Semiconducting properties of V_2O_5 gels. *Philosophical Magazine B*. 1983;47(3): 279–290. <https://doi.org/10.1080/13642812.1983.9728310>

11. Бурдюх С. В., Березина О. Я., Борисков П. П., Пергамент А. Л., Яковлева Д. С. Кинетика окрашивания при внутреннем электрохромном эффекте пленок гидратированного пентаоксида ванадия. *Письма в журнал технической физики*. 2018;44:

49–56. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.17.46570.17412>

12. Мейзда Ф. *Электронные измерительные приборы и методы измерений*. М.: Мир; 1990. 535 с.

13. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Toronto: John Wiley & Sons, Inc.; 2001. 833 p.

Информация об авторах

Борисков Петр Петрович, к. ф.-м. н., ведущий инженер, Физико-технический институт, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Российская Федерация; e-mail: boriskov@petsu.ru, ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2904-9612>.

Березина Ольга Яковлевна, к. ф.-м. н., доцент кафедры общей физики, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Российская Федерация; e-mail: berezina@petsu.ru, ORCID, iD: <https://orcid.org/0000-0003-4055-5759>.

Бурдюх Сергей Васильевич, к. ф.-м. н., н. с., Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, Российская Федерация; e-mail: burduch@gmail.com. ORCID, iD: <https://orcid.org/0000-0002-1954-7300>.

Поступила в редакцию 01.05.2021; одобрена после рецензирования 03.06.2021; принята к публикации 15.09.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.015.3/.5:546.082/.083:[546.682+546.23]

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3667>

Высокотемпературная спектродетометрия паров хлоридов индия как метод исследования системы In – Se

Н. Ю. Брежнев, А. В. Косяков, А. В. Стейч, А. Ю. Завражнов✉

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

Аннотация

Целями настоящей работы являются: (а) – поиск метода исследования системы In – Se с учетом описанных в тексте проблем и затруднений, (б) – выбор способа инструментальной реализации этого метода и (в) – получение экспериментальных доказательств перспективности *выбранного метода, а также способа его реализации*.

Выбор системы In – Se связан высокой материаловедческой перспективностью селенидов индия – слоистых структур и полупроводниковых фаз со стехиометрическими вакансиями; а также с использованием бинарных прекурсоров в синтезе гетероструктур на основе CIS-соединений.

Исследована возможность применения метода вспомогательного компонента с использованием равновесия с участием пара хлоридов индия, вводимого в контакт с конденсированными фазами системы In – Se. Равновесие изучали при помощи высокотемпературной спектродетометрии паровой фазы. Эксперимент был проведен в два этапа. На первом из них определяли абсорбционные характеристики пара InCl_3 . На втором – исследовали гетерогенное равновесие ненасыщенного пара хлоридов индия с некоторыми фазами системы In – Se. В ходе работы были определены коэффициенты молярной экстинкции пара InCl_3 и построены температурные зависимости величины $K_p^\#$.

Выявлено, что фазовый состав сплавов сильно влияет на положение соответствующих линий на $K_p^\# - T$ -диаграмме, что доказывает возможность использования предложенного метода вспомогательного компонента в его конкретном инструментальном (спектродетометрическом) воплощении для изучения системы In – Se. Также показаны дополнительные возможности данного метода для построения T - x -диаграмм бинарных систем в таких высокотемпературных областях, в которых бинарная твердая фаза находится в равновесии с расплавом. Этот вариант использования метода связан с растворимостью пара вспомогательного компонента (хлора в форме хлоридов индия) в расплавах бинарных фаз (селенидов индия).

Ключевые слова: высокотемпературная спектродетометрия, система In – Se, фазовая диаграмма, гетерогенные равновесия, хлориды индия

Для цитирования: Брежнев Н. Ю., Косяков А. В., Стейч А. В., Завражнов А. Ю. Высокотемпературная спектродетометрия паров хлоридов индия как метод исследования системы In – Se. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 482–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3667>

For citation: Brezhnev N. Yu., Kosyakov A. V., Steich A. V., Zavrzhnov A. Yu. High-temperature spectrophotometry of indium chloride vapours as a method of study of the In – Se system. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 482–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3667>

✉ Завражнов Александр Юрьевич, e-mail: alzavr08@rambler.ru
© Брежнев Н. Ю., Косяков А. В., Стейч А. В., Завражнов А. Ю., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Наибольшие затруднения в исследованиях фазовых диаграмм вызывают системы, в которых легко возникают, но сложно устраняются неравновесные и (или) метастабильные состояния. Одним из примеров такого рода являются системы A(III) – B(VI). Так, при исследовании системы In – S с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) метастабильные состояния (и соответствующая им метастабильная T-x-диаграмма) наблюдались при скоростях нагревания свыше ~10 К/мин. Устранение неравновесных состояний в этой же системе требовало тщательного диспергирования и длительного отжига образцов. Для родственной халькогенидной системы In – Se, которая находится в фокусе настоящей работы, эта же проблема оказывается еще более серьезной. Последнее подтверждается, в том числе, и результатами наших предварительных ДТА-экспериментов. Об этой же проблеме косвенно свидетельствуют неполнота и противоречивость данных по этой системе. Так, несомненным является существование твердых фаз In_4Se_3 , $InSe$, In_6Se_7 , $In_{2.66}Se_4$ (или $\beta-In_2Se_3$) и различных полиморфных форм In_2Se_3 практически стехиометрического состава [1 – 7]. В нескольких современных исследованиях обосновывается существование на фазовой диаграмме еще двух селенидов: In_9Se_{11} и In_5Se_7 [3 – 6] (рис. 1). Вместе с тем, нам не удалось найти никаких данных об отнесении этих фаз конкрет-

ным структурам (в [5, p. 459] лишь упоминается о фазе In_5Se_7 как о кубической, но без какой-либо аргументации и детализации). В расчетной работе 2020 г [7] T-x-диаграмма системы In – Se дается без этих двух фаз. Еще более запутанной видится ситуация с протяженностями областей гомогенности и, в частности, с пределами температурной стабильности селенидов индия [5, 6].

Принимая во внимание легкость возникновения неравновесных и метастабильных состояний, такие рассогласования литературных данных являются ожидаемыми. Целесообразным же для данной системы видится такой подход, при котором изучение фазовых равновесий должно предваряться разработкой адекватных методов и методик. Целями настоящей работы являются: (а) – поиск метода исследования системы In – Se с учетом описанных выше проблем и затруднений, (б) – выбор способа инструментальной реализации этого метода и (в) – получение экспериментальных доказательств перспективности выбранного метода, а также способа его реализации. При этом понималось, что цели могут считаться достигнутыми только при получении доказательств воспроизводимости и внутренней согласованности результатов.

Выбор системы In – Se не является случайным, что связано с ожидаемой высокой материаловедческой перспективностью:

- слоистых фаз ($InSe$ и некоторые модификации In_2Se_3) как 2D-материалов;

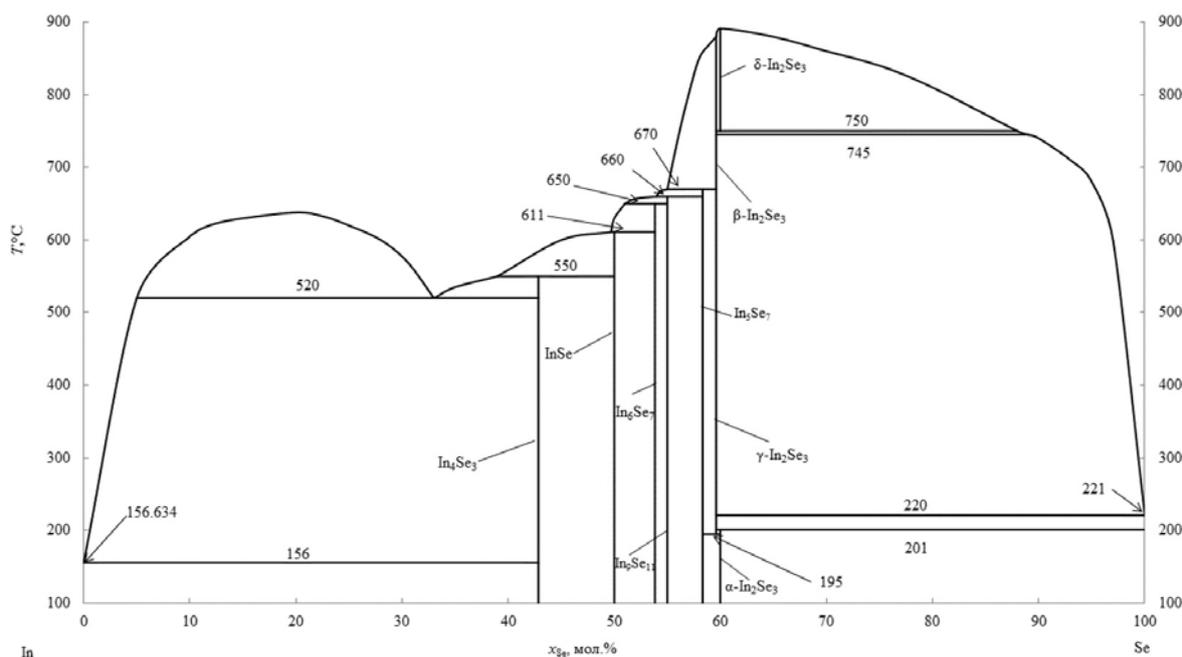


Рис. 1. T-x-диаграмма системы In – Se согласно обзорной работе [1]

- полупроводниковых соединений с т. н. стехиометрическими вакансиями;
- бинарных прекурсоров в синтезе гетероструктур на основе CIS-соединений.

1.1. Используемый метод

Метод вспомогательного компонента и выбор этого компонента. Для систем, в которых сложно устранить неравновесные состояния, может быть применен *метод вспомогательного компонента* [8, 9], суть которого состоит в том, чтобы обойти трудно достигаемое равновесие с участием компонентов исходной системы (здесь – In – Se) и заменить его равновесием с участием дополнительно вводимого в систему компонента. В качестве такого компонента был выбран хлор в форме хлоридов индия.

В закрытой изотермической системе можно организовать такой эксперимент, в котором хлориды индия в состоянии ненасыщенного пара вступали бы во взаимодействие с исследуемыми селенидами индия. На основании данных [9, 10] полагали и далее подтверждали, что в результате такого взаимодействия устанавливается гетерогенное равновесие



$$K_p^\# = \frac{(p_{\text{InCl}})^3}{p_{\text{InCl}_3}} \quad (2)$$

В (1) символ «''» обозначает конденсированное состояние вещества, а «'» – пар; так, In'' отвечает индию, находящемуся в составе конденсированных фаз системы In – Se. Селен (Se''), химически связанный индием, должен быть инертен по отношению к пару хлоридов индия. Такая инертность ожидалась с учетом того, что пары хлоридов селена сильно диссоциируют при высоких температурах [11] и не отмечались нами на спектрах, а тройные фазы в системе In – Se – Cl образуются лишь в окислительной среде (взаимодействие $\text{In}_2\text{Se}_3 + \text{InCl}_3$ при избытке селена [12]).

Обмен вещества между различными конденсированными фазами системы In – Se может достигаться за счет прохождения реакции (1) преимущественно в прямом или в обратном направлении. В результате химического переноса вещества достигается состояние равновесия. Это позволяет получать внутренне равновесный образец исследуемой бинарной системы (здесь – In – Se), а корректное определение температурных зависимостей величин $K_p^\#$ для серии различных составов в состоянии равновесия дает возможность извлекать информацию о фазовой ди-

аграмме этой системы. Величина $K_p^\#$ связывает парциальные давления паров в равновесии (1) согласно выражению (2), т. е., аналогично «классической» константе равновесия K_p . Однако в отличие от последней, «псевдоконстанта» $K_p^\#$ зависит не только от температуры (T), но и состава (x) равновесной с паром конденсированной фазы. (Также $K_p^\#$ зависит – но обычно ничтожно мало – от давления P .) Подробно термодинамический смысл величины $K_p^\#$ и ее связь с химическим потенциалом индия, участвующего в реакции (1), проанализированы в [8, 10, 13]. В этих же работах указывается, что $K_p^\#$ - T -диаграммы по виду очень похожи на классические P - T -диаграммы, получаемые без введения вспомогательного компонента. Анализ $K_p^\#$ - T -диаграмм, в частности, может помочь выявить фазовые соотношения в исследуемой бинарной системе.

Эксперименты планировали при температурах 400 – 700 °С для составов, не выходящих за пределы содержания селена свыше 60 мол.%. В этих условиях выбранный метод оказывается удобен еще и по той причине, что давление «собственных» паров (In_2Se , Se_2) над селенидами индия мало ($P < 1$ Па) [5] и не мешает регистрации парциальных давлений молекулярных форм, образованных вспомогательным компонентом. Выбор хлора в качестве последнего обусловлен:

а) – низкой – по косвенным данным [14] – растворимостью хлора в селенидах индия, что делает маловероятным значимое искажение информации о фазовой диаграмме за счет растворения в бинарной фазе посторонней примеси (атомов хлора);

б) – возможностью получения паров хлоридов индия с концентрацией, подходящей для корректного спектроскопического измерения [15, 16];

в) – разными соотношениями компонентов в молекулах присутствующих в паре хлоридов индия (In_2Cl_6 , InCl_3 , In_2Cl_4 , и InCl [15, 17]). Различия в этих соотношениях – иначе, в степенях окисления индия, – делают возможными реакцию (1) и аналогичные ей независимые реакции;

г) – ожиданием – по аналогии с системами Ga – Se – Cl и In – S – Cl – такого селективного взаимодействия паров хлоридов индия с конденсированными селенидами, при котором в обратимой реакции участвовал бы только индий [10, 13].

Поскольку центральное место в работе занимает определение величины $K_p^\#$ при разных

температурах и составах системы In – Se, то для инструментальной реализации метода вспомогательного компонента нами была выбрана высокотемпературная спектроскопия. Последняя позволила получить абсорбционные UV-спектры паров хлоридов индия, находящихся в равновесии с конденсированным образцом системы In – Se заданного состава. При обработке этих спектров находили значения концентраций и парциальных давлений паров InCl и InCl₃ и, далее, при подстановке в выражение (2), рассчитывали величины $K_p^\#$.

2. Экспериментальная часть

С учетом изложенного, считали, что необходимая для достижения цели *основная задача* работы должна состоять в определении температурных зависимостей величины $K_p^\#$ для различных составов селенидов индия, находящихся в равновесии с ненасыщенным паром хлоридов индия (см. формулу 1). Эту задачу решали в два этапа. На **первом этапе** определяли коэффициенты молярной экстинкции трихлорида индия $\epsilon_\lambda(\text{InCl}_3)$ где λ – длина волны для характерной полосы поглощения. Для монохлорида индия аналогичные величины $\epsilon_\lambda(\text{InCl})$ уже были определены для нескольких характеристических пиков в предыдущей работе [16]. Далее переходили ко **второму этапу** – исследованию равновесия селенидов индия с парами хлоридов индия. В этой части работы при различных температурах получали абсорбционные спектры равновесного пара хлорида индия. Из этих спектров – с учетом величин коэффициентов молярных экстинкций – рассчитывали величины парциальных давлений паров p_{InCl_3} и p_{InCl} и, далее, $K_p^\#$. Наконец, анализировали температурные зависимости величин $K_p^\#$, полученные для сплавов In – Se различного состава.

2.1. Этап 1. Спектрофотометрическое исследование паров InCl₃

В этом исследовании нами использовалась методика, близкая той, что описана в наших предыдущих работах [16, 18]. Трихлорид индия синтезировали из простых веществ [15]. Исследуемое равновесие реализовывали в герметичной оптической кварцевой кювете (~25×10×10 мм³) с оптическим путем внутри кюветы 10.0 мм. В кювету вводили очень небольшие количества трихлорида индия из расчета, чтобы при температурах свыше 400–450 °C твердый InCl₃ полностью сублимировал с образованием ненасыщенного пара. В одном из двух экспериментов в систему также вводили небольшое количество

газообразного хлора для подавления термической диссоциации InCl₃. Методики синтеза и внесения в кювету малых количеств трихлорида индия и хлора описаны в [15].

Отпаянную кювету размещали в печи резистивного нагрева. Печь имела небольшие отверстия (окна) для сквозного прохождения света. Спектры поглощения получали в диапазоне 200–400 нм при помощи установки на основе монохроматора МДР-41. Печь с размещаемой в ней кюветой была вмонтирована в эту установку [16, 18]. Типичные спектры, полученные в эксперименте с избытком хлора, представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, в указанной спектральной области наблюдается единственная широкая полоса поглощения с максимальной абсорбцией при 210–215 нм.

Эту полосу также наблюдали в работе [15], где ее связывали с трихлоридом индия. Из рис. 2 также видно, что характеристическое светопоглощение возрастает при увеличении температуры (t): резко – при $t \leq 425$ °C и плавно – при более высоких температурах. Такое изменение температурного хода абсорбции мы связали с переходом «Насыщенный пар ↔ Ненасыщенный пар», поскольку количество InCl₃ в эксперименте и объем кюветы были подобраны так, чтобы такой переход наблюдался в диапазоне температур 400–450 °C.

Похожее изменение данной спектральной полосы с температурой наблюдалось и в аналогичном эксперименте с использованием трихлорида индия, но без добавки хлора. Дополнительно на спектрах появлялись характерные для монохлорида индия InCl серии острых пиков (диапазоны 260 – 290 и 337 – 363 нм). Однако рассчитанное с использованием величин коэффициентов молярных экстинкций содержание InCl в паре не превышало 2 % от содержания InCl₃. Кроме того, мы не наблюдали в этом эксперименте (как и в других) сколько-нибудь заметной полосы при длине волны около 320 нм, характерной для хлорида индия (II) In₂Cl₄. С учетом этого, данные эксперимента без добавки хлора также использовали для определения абсорбционных характеристик трихлорида индия, пренебрегая его незначительным разложением в данном эксперименте.

Базовой измеряемой величиной в наших спектрофотометрических экспериментах был коэффициент оптического поглощения ($k_\lambda(i)$). Каждое конкретное значение $k_\lambda(i)$ находили для определенной длины волны, при которой про-

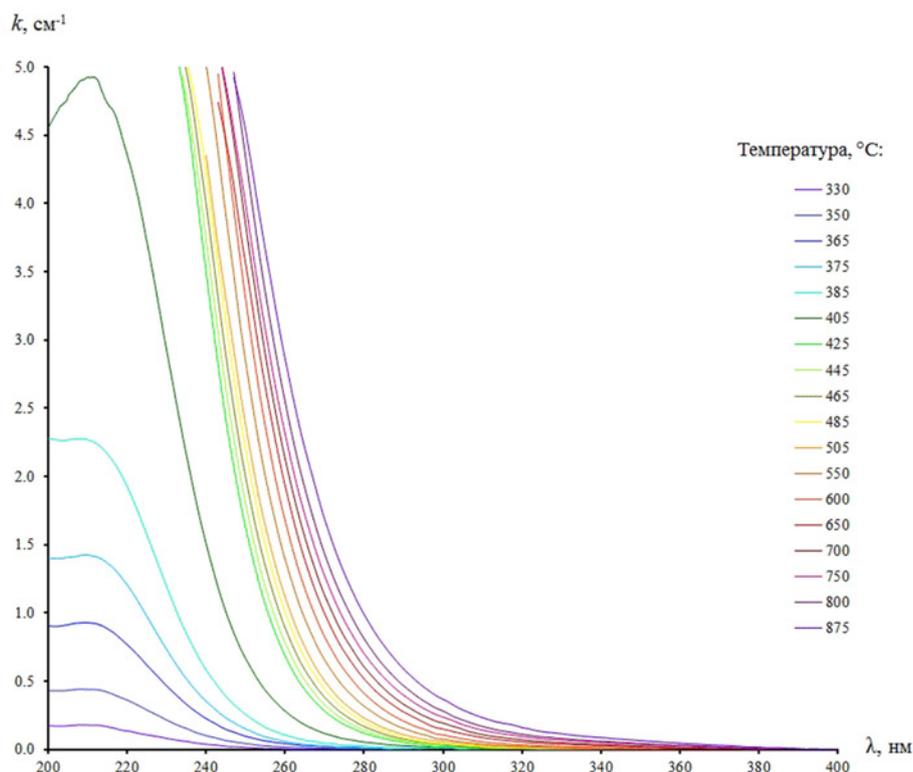


Рис. 2. УФ абсорбционные спектры насыщенных и ненасыщенных (свыше 425 °С) паров InCl_3 при различных температурах, указанных в легенде рисунка

исходит светопоглощение i -ого вещества*. Для расчета величин коэффициентов молярных экстинкций ($\epsilon_\lambda(\text{InCl}_3)$) из имеющихся спектров извлекали величины $\epsilon_\lambda(\text{InCl}_3)$ в температурных областях, которые соответствовали насыщенному пару InCl_3 . Измерения проводили для длин волн 240, 245 и 250 нм. Эти значения соответствуют полосе поглощения InCl_3 , но находятся на ее длинноволновом крае относительно максимума абсорбции. Такой выбор обусловлен тем, что для длин волн до 240 нм используемая установка давала слишком малую интенсивность излучения, и количественное определение абсорбции производилось с большой погрешностью.

* В этих и других спектроскометрических экспериментах настоящей работы погрешность в измерении интенсивности излучения (ΔI°), проходящего через пустую кювету, не превышала 0.5 % от самой измеряемой величины (I°). Расчет по закону накопления ошибок показал, что погрешность в определении коэффициента оптического поглощения минимальна для $k_\lambda = 1.3 \text{ cm}^{-1}$ и составляет около 1.8 % от измеряемой величины. При увеличении и уменьшении коэффициента оптического поглощения погрешность возрастает. В работе для дальнейших вычислений использовали такие значения k_λ , которые находились в диапазоне от 0.1 до 4.5 cm^{-1} , для которого погрешность не превышала 10 %. При вычислениях погрешностей других величин ($C(i)$, $p(i)$, $K_p^\#$), считали, что значимый вклад в случайные ошибки измерений вносит только обсуждаемая величина.

Кроме того, поскольку очень многие вещества обладают огромной экстинкцией именно в коротковолновой части UV-спектра (до ~240 нм). В результате, количественное определение InCl_3 в этой спектральной области может быть искажено наличием в паре даже следов примесей.

Для получения искомых величин ($\epsilon_\lambda(\text{InCl}_3)$) использовали очевидную из законов Бера и идеального газа связь (3) между парциальным давлением паров ($p(\text{InCl}_3)$) и коэффициентом оптического поглощения $k_\lambda(\text{InCl}_3)$.

$$k_\lambda(\text{InCl}_3) \cdot R \cdot T = p(\text{InCl}_3) \cdot \epsilon_\lambda(\text{InCl}_3) \cdot \ln(10) \quad (3)$$

В первую очередь это выражение использовали для оценки корректности полученных результатов. Для этого сопоставляли полученную из экспериментальных данных зависимость величины $\ln(k_\lambda(\text{InCl}_3) \cdot R \cdot T)$ от обратной температуры с аналогичной зависимостью $\ln(p(\text{InCl}_3))$ от T^{-1} по данным [19]** (рис. 3).

** По температурной зависимости давления насыщенного пара InCl_3 над твердым трихлоридом индия имеется значительное рассогласование литературных данных, что выборочно представлено на врезке рис. 3. На наш взгляд, сложность корректного определения этой зависимости связана со сложным составом насыщенного пара, в котором в соизмеримых количествах присутствуют молекулы InCl_3 и In_2Cl_6 , а также возможной термической диссоциации InCl_3

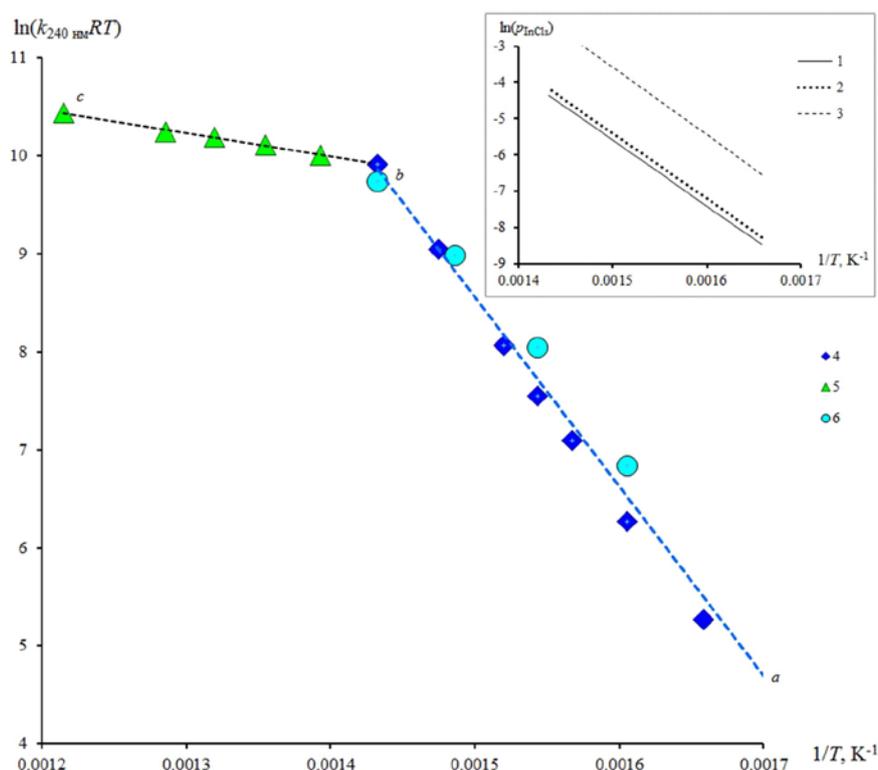


Рис. 3. Представленные в координатах Аррениуса данные по температурным зависимостям величины $k_{240\text{ нм}}(\text{InCl}_3) \cdot R \cdot T$ (наш эксперимент) и давления насыщенного пара InCl_3 (врезка в верхнем правом углу; литературные данные). Обозначения: 1, 2 и 3 – литературные данные работ [19], [20] и [21] соответственно. 4 и 5 – эксперимент с избытком хлора, области насыщенного и ненасыщенного пара соответственно; 6 – эксперимент без избытка хлора, насыщенный пар. Погрешности в определении величины $\ln(k_\lambda(\text{InCl}_3) \cdot R \cdot T)$ не превышают размеров экспериментальных точек

С учетом уравнения Клапейрона–Клаузиуса для малых интервалов температур и в предположении о несущественной температурной зависимости коэффициента экстинкции, обе зависимости должны быть практически линейными для области насыщенного пара. Кроме того, обе линии должны иметь одинаковый угловой коэффициент, который с точностью до множителя R соответствует энтальпии сублимации ($\Delta_s H(T_{\text{ср}})$) трихлорида индия. Подчеркнем, что величина $\Delta_s H(T_{\text{ср}})$, вычисляемая для средней температуры области исследования (325–425 °С), относится к сублимации твердого трихлорида индия с образованием паров конкретной молекулярной формы: InCl_3 .

Действительно, зависимость $\ln(k_\lambda(\text{InCl}_3) \cdot R \cdot T)$ от обратной температуры оказалась близкой к линейной (линия $|ab|$ рис. 3). Рассчитанная для температурного интервала 325–425 °С величина энтальпии сублимации трихлорида индия

на InCl и Cl_2 . В нашей работе были использованы данные детальной работы [19], которые хорошо коррелируют с результатами [20].

составила 161 ± 3.0 кДж/моль, что в пределах 4–6 % согласуется с результатами [15], [19] и [20] (156, 152 и 151 кДж/моль соответственно). Таким образом, полученные данные являются внутренне согласованными и коррелируют с литературными данными.

Это позволяло считать рассчитанные из выражения (3) величин коэффициентов молярной экстинкции корректными. Для вычислений из (3) выражали $\epsilon_\lambda(\text{InCl}_3)$ и в полученное выражение подставляли экспериментальные величины $k_\lambda(\text{InCl}_3)$, температуру T , а также значения $p(\text{InCl}_3)$ из литературных данных по насыщенному пару InCl_3 . Величины $p(\text{InCl}_3)$ получали для конкретных температур исходя из температурных зависимостей [19]. Полученные усредненные значения $\epsilon_\lambda(\text{InCl}_3)$ представлены в табл. 1.

Таким образом, были получены все необходимые данные для перехода ко второму, завершающему этапу работ. Перед описанием этого этапа укажем лишь, что особенности изменения светопоглощения в **ненасыщенном** паре InCl_3 прямого отношения к задаче и цели ра-

Таблица 1. Величины коэффициентов молярной экстинкции паров InCl и InCl₃

Молекулярная форма, для которой производится вычисление	Длины волн, соответствующие вычисляемым значениям ϵ_λ , нм	Коэффициент молярной экстинкции ϵ_λ , см ² /моль	Источник
InCl ₃		$(6.1 \pm 0.6) \cdot 10^6$	Эта работа
InCl ₃		$(4.1 \pm 0.5) \cdot 10^6$	Эта работа
InCl ₃		$(2.7 \pm 0.4) \cdot 10^6$	Эта работа
InCl	267.0	$1.167 \cdot 10^8$	[16]
InCl	270.4	$3.822 \cdot 10^7$	[16]
InCl	342.4	$5.240 \cdot 10^5$	[16]
	Интервал длин волн $\lambda_1 - \lambda_2$ (нм), соответствующий значениям $\epsilon_{\lambda_1-\lambda_2}$ для расчетов по площади пика	$\epsilon_{\lambda_1-\lambda_2}$, см ³ /моль	
InCl	337–365	$2.283 \cdot 10^6$	[16]

Примечания к табл. 2. 1 и 2 – расчет парциального давления паров InCl по абсорбции при длинах волн 342.4 и 270.9 нм соответственно; 3 – расчет парциального давления паров InCl₃ по абсорбции при длине волны 240.0 нм, 4 – мольная доля монохлорида индия в паре рассчитана в приближении наличия в паре только двух форм: InCl и InCl₃.

боты отношения не имеют и анализируются в ПРИЛОЖЕНИИ.

2.2. Этап 2. Спектрофотометрическое исследование равновесия паров хлоридов индия с некоторыми конденсированными фазами системы In – Se

В этой части исследования в равновесие с паром хлоридов индия вводили измельченный порошок сплава системы In – Se. В работе было важно показать, что разные по фазовому составу сплавы дают заметно различающиеся количественные характеристики равновесия с паром вспомогательного компонента. Для выявления этих различий использовали два сплава: с содержанием селена 49.9 мол.% Se (далее – сплав-1) и 58.5 мол. % Se. (далее – сплав-2). Первый из них должен был содержать наиболее бедные, а второй – богатые селеном фазы. Однако полиморфные модификации самых богатых селеном фаз, практически отвечающих стехиометрии In₂Se₃, в данной работе не использовались по той причине, что при температурах планируемых экспериментов (400 – 800 °С) эти вещества могут иметь заметные величины давлений паров собственных компонентов (In₂Se, Se_x). В свою очередь, молекулярные формы селена (Se_x; x = 1, 2, 3, 4...8) и субселенида индия (In₂Se) проявлялись бы на спектрах и затрудняли их анализ.

Оба сплава синтезировали при взаимодействии стехиометрических количеств простых веществ (In-00, Se-ОСЧ, дважды перегнанный)

в вакуумированных кварцевых ампулах при 900 °С. Расплавы перемешивали при периодическом встряхивании ампул в течение двух часов, после чего переходили к охлаждению до 600 °С и, далее, при этой температуре образцы выдерживали в течение суток. Отжиг заканчивали закаливанием ампул в ледяной воде. Кварцевые сосуды вскрывали и из них извлекали слитки массой 2–3 г.

Данные ДТА и РФА показали, что как сплав-1 (49.9 мол.% Se), так и сплав-2 (58.5 мол.% Se) являются гетерогенными: первый почти исключительно представлен гексагональной фазой InSe-2H с ничтожной примесью низшего селенида In₄Se₃; сплав-2 содержал фазы β -In₂Se₃ и In₆Se₇.

Для проведения спектрофотометрического эксперимента навеску измельченного в порошок сплава помещали на дно кюветы, после чего в кювету вводили определенное количество вспомогательного компонента. В качестве последнего в этой части работы оказалось более удобным исходно вводить в кювету монохлорид индия, поскольку для гетерогенного равновесия не принципиально, какая исходная фаза хлорида индия вводится в систему. Количество InCl выбирали из условия, чтобы при температурах свыше 400 °С в системе формировался *ненасыщенный* пар. С учетом малого объема кюветы и высокой абсорбции хлоридов индия речь идет о введении очень малой массы (~10⁵ г), которую невозможно измерить напрямую при помощи аналитических весов. Для синтеза и переноса в

кювету таких очень малых количеств была разработана специальная методика, описанная в [16]. После того, как заданное микроколичество InCl переносили в кювету, ее вакуумировали, отплавляли и размещали нужным образом в печи спектроскопической установки. Подчеркнем, что поскольку общее количество сплава In-Se на 4–5 порядков превосходит количество галогенидов в паре, изменение состава жидких (расплавленных) селенидов индия должно быть пренебрежимо малым при любых смещениях равновесия (1) в ходе эксперимента.

3. Обсуждение результатов

Типичные спектры поглощения паров хлоридов индия, находящихся в равновесии со сплавом-1 при температурах от 410 до 610 °C, представлены на рис. 4. На этих спектрах уже при температуре 400 °C обнаруживаются характерные серии острых пиков в диапазонах длин волн 260–290 и 337–362 нм, которые указывают на появление в паре заметных концентраций *моноклорида* индия. В указанном температурном интервале интенсивности характеристических пиков InCl значительно возрастают

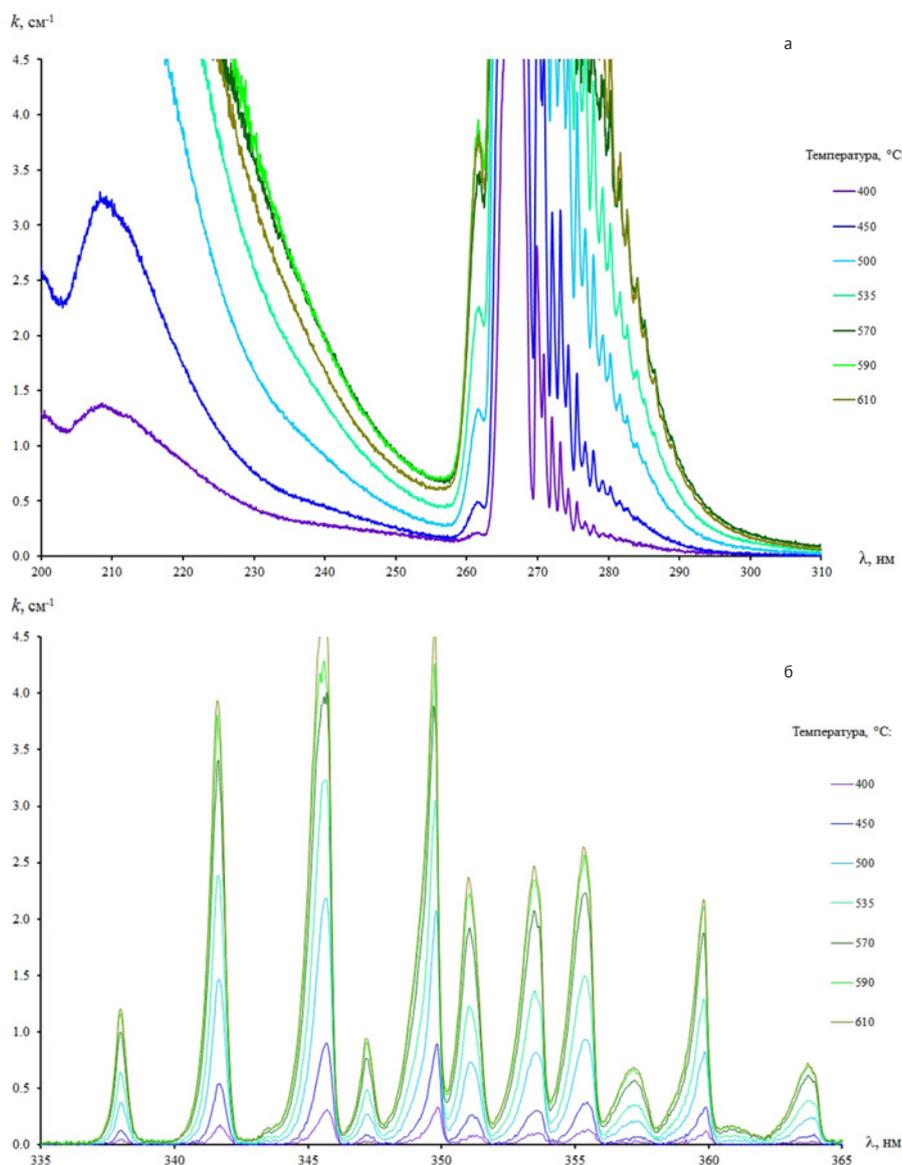


Рис. 4. Полученные при температурах от 410 до 610 °C УФ-спектры поглощения паров хлоридов индия, находящихся в равновесии со сплавом-1 (фаза 2H-InSe и следы In_4Se_3): а) – спектральная область 200 – 310 нм, в которой проявляется широкая полоса поглощения InCl_3 (коротковолновая часть спектра ~до 250 нм) и серия пиков InCl (~260–300 нм); б) – Спектральная область 335–365 нм, в которой проявляются абсорбционные пики InCl

с температурой, что указывает на сильное смещение вправо равновесия (1). Похожим образом при температурах от 400 до 650 °С изменяется и вид спектральных кривых для эксперимента со сплавом-2, которому отвечает более высокое содержание селена (58.5 мол.%).

Известные величины коэффициентов молярных экстинкций InCl и InCl_3 (табл. 1) позволили найти равновесные концентрации этих молекулярных форм в паре, далее, – величины парциальных давлений $p(\text{InCl})$ и $p(\text{InCl}_3)$ и, наконец, величину $K_p^\#$ (2). В табл. 2 и на рис. 5 представлены эти результаты, относящиеся к температурам, при которых сплавы 1 и 2 остаются кристаллическими (расплавы отсутствуют или их доля пренебрежимо мала).

Приведенные в этой таблице данные указывают на явное смещение равновесия (1) вправо при увеличении температуры (см. колонки со значениями $K_p^\#$). При этом для сплава-2 с относительно малым содержанием индия (41.5 мол. %) величины $K_p^\#$ оказываются на много порядков меньше, чем для сплава-1 (50.1 мол. % In), который содержит богатые индием фазы. Это указывает на значительное увеличение сродства индия к селену при переходе от низших селенидов к высшим.

Однако, несмотря на большую разницу в величинах $K_p^\#$ для равновесий со сплавами различного (в том числе, и фазового) состава, в паре всегда сохраняются заметные концентрации InCl_3 и InCl . Их совместное присутствие должно ускорять достижение состояния равновесия и получение внутренне равновесных образцов селенидов индия при их контакте с паром этих галогенидов в условиях спектроскопической

эксперимента. Заметим, что контакт конденсированных фаз с паром вспомогательного компонента в ряде случаев способствует не только достижению положения равновесия, но и устранению метастабильных состояний. Так, в [22] показано, что марказит ($\alpha\text{-FeS}_2$) является метастабильной фазой по отношению к пириту ($\beta\text{-FeS}_2$). Это было показано монотропным превращением марказита в пирит, которое происходило только при контакте с жидкой фазой – переносчиком железа (FeCl_2). В [23] метастабильные включения $\gamma\text{-GaSe}$ в $\epsilon\text{-GaSe}$ устраняли при отжиге кристаллов моноселенида галлия с избытком галлия в присутствии паров иодидов GaI и GaI_3 , которые обеспечивали перенос галлия между твердыми фазами и паром.

Возвращаясь к рис. 5, следует отметить, что температурные зависимости $K_p^\#$ в координатах Аррениуса а) – близки линейным и б) – сильно различаются как абсолютными величинами $K_p^\#$, так и наклоном. Равновесию со сплавом с большим содержанием индия (сплав-1) соответствуют большие значения $K_p^\#$, а представленная в координатах Аррениуса температурная зависимость этой величины имеет меньший наклон.

Выявленные особенности рис. 5 соответствовали ожидаемым и демонстрировали качественную аналогию между $K_p^\#-T$ и p_i-T диаграммами. Так, если бы в системе In – Se напрямую (без вспомогательного компонента) исследовалась температурная зависимость парциального давления паров индия p_{In} над гетерогенными образцами сплав-1 и сплав-2, то должны были бы наблюдаться зависимости $\ln(p_{\text{In}})$ от T^{-1} , аналогичные по виду рис. 5. Такое поведение вытекает из показанной в [8] связи (4) между хи-

Таблица 2. Парциальные давления паров InCl_3 и InCl , находящихся в равновесии со сплавами системы In – Se с содержанием селена 49.9 и 58.5 мол. %

Равновесие со сплавом In – Se; 49.9 мол.% Se					Равновесие со сплавом In – Se; 58.5 мол.% Se				
$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{InCl}}^{(1)}$	$p_{\text{InCl}_3}^{(3)}$	$K_p^\#$	$x_{\text{InCl}}, \%$ (4)	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{InCl}}^{(2)}$	$p_{\text{InCl}_3}^{(3)}$	$K_p^\#$	$x_{\text{InCl}}, \%$ (4)
400	0.006	0.003	7E-05	68.9	400	1.1E-04	4.7E-02	5.6E-12	0.2
450	0.020	0.004	0.002	82.5	425	1.9E-04	4.6E-02	2.1E-11	0.4
500	0.060	0.009	0.023	86.5	450	2.6E-04	4.3E-02	3.0E-10	0.6
535	0.10	0.015	0.07	87.2	475	2.9E-04	3.6E-02	7.5E-10	0.8
570	0.15	0.022	0.15	87.2	500	4.6E-04	3.2E-02	3.6E-09	1.4
590	0.17	0.023	0.22	88.2	525	4.9E-04	2.8E-02	6.4E-09	1.7
610	0.19	0.020	0.32	90.3	550	7.8E-04	2.0E-02	3.2E-08	3.7
					575	1.1E-03	1.4E-02	1.0E-07	7.0
					600	1.5E-03	1.2E-02	2.4E-07	11.0
					625	1.7E-03	6.7E-03	6.2E-07	20.3
					650	2.3E-03	4.4E-03	1.7E-06	34.6

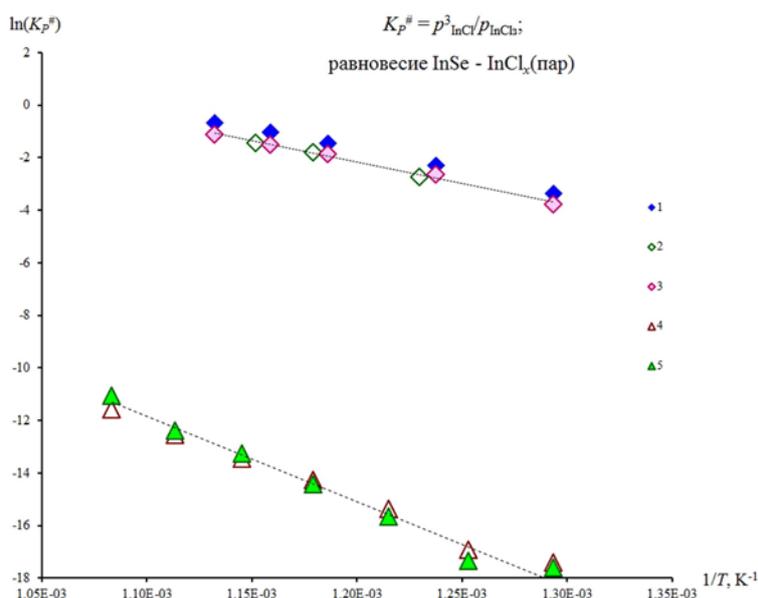


Рис. 5. Температурные зависимости величины $K_p^\#$ для равновесия (1): паровая фаза – хлориды индия, конденсированная фаза – сплавы системы In – Se. Линия |cd| – сплав состава 49.9 мол.% Se, линия |ef| – сплав состава 58.5 мол. % Se. Обозначения: 1–3 – данные двух экспериментов со сплавом In – Se состава 50.0 мол.% Se, 1 и 2 – расчет $p(\text{InCl})$ по коэффициенту поглощения при длине волны 342.4 нм; 3 – расчет по площади пика в интервале длин волн 337–362 нм. 4 и 5 – эксперимент со сплавом состава 58.5 мол. % Se; расчеты $p(\text{InCl})$ по коэффициентам поглощения при длинах волн 267.5 и 270.9 нм соответственно

мическим потенциалом индия (μ_{In}) в конденсированной фазе системы In – Se и величиной $K_p^\#$ для равновесий типа (1).

$$\mu_{\text{In}} = 0.5 \cdot RT \cdot \ln(K_p^\#) + F(T), \quad (4)$$

где $F(T)$ – член, зависящий только от температуры.

3.1. Дополнительные возможности спектроскопии с парами вспомогательного компонента при изучении T-x-диаграммы системы In – Se

Анализ поведения абсорбционных спектров при температурах свыше 610 °C для сплава-1 и свыше 665 °C для сплава-2 выявил неожиданные особенности. В этих условиях на спектрах наблюдалось сначала резкое уменьшение, а затем – плавное возрастание интенсивностей пиков InCl при возрастании температуры (рис. 6 и рис. 7). Очевидно, что таким же образом менялась и концентрация монохлорида индия в паре (рис. 7). Похожие изменения наблюдались и для концентрации трихлорида индия в паре.

Причину такого необычного хода температурной зависимости концентрации InCl и InCl₃ в паре мы связали с заметной растворимостью хлоридов индия в расплаве селенидов индия.

Поскольку сплав-1 состоял практически из фазы InSe (доля фазы In₄Se₃ очень мала), то появление первых заметных количеств расплава должно соответствовать температуре инконгруэнтного плавления InSe.

Тогда практически этой температуре* должно соответствовать начало падения концентрации галогенидов в паре на соответствующей температурной зависимости. С учетом инконгруэнтного плавления рассматриваемого образца, дальнейшее повышение температуры, очевидно, должно приводить к увеличению количества расплава в системе. Тогда на интервале от температуры инконгруэнтного плавления до температуры, соответствующей (для данного состава сплава) линии ликвидуса количество поглощенного расплавом пара может увеличиваться с температурой, а концентрация оставшихся в паре хлоридов – уменьшаться.

При температуре, близкой ликвидусу это падение должно закончиться, поскольку селенид-

* Уже отмечалось, что общее количество сплава In – Se на 4–5 порядков превосходит количество галогенидов в паре. В результате, криоскопический эффект – понижение температуры плавления фаз за счет растворимости в расплаве галогенидов – должен быть намного меньше погрешности в определении температуры при помощи термопары (2 К).

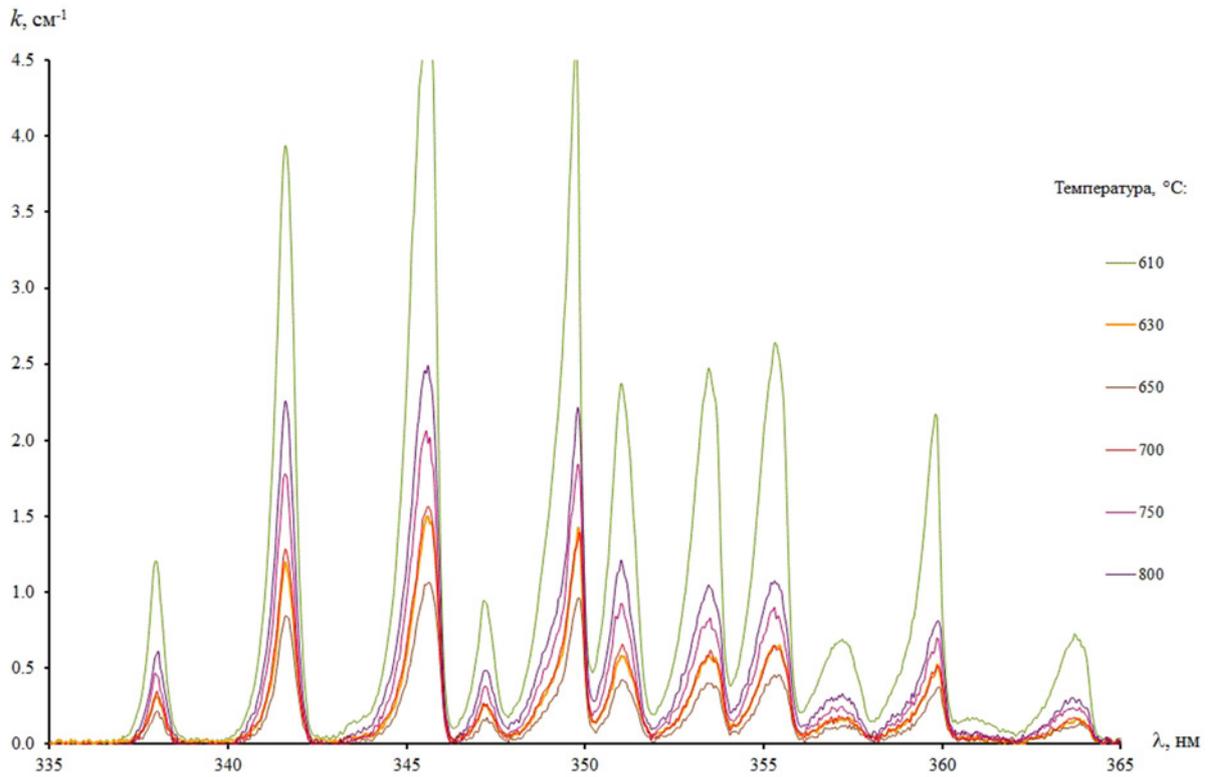


Рис. 6. Полученные при температурах от 610 до 800 °С УФ-спектры поглощения паров хлоридов индия, находящихся в равновесии со сплавом-1 (фаза 2H-InSe и следы In_4Se_3). Спектральная область 335–365 нм, в которой проявляются абсорбционные пики InCl

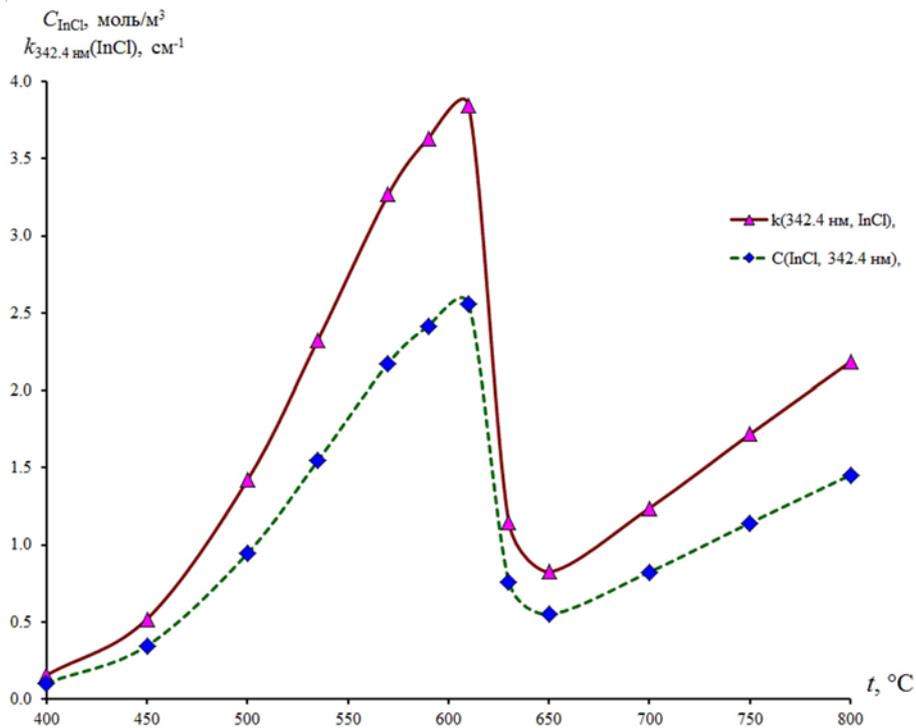


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициента оптического поглощения пара InCl для длины волны 342.4 нм (кривая 1) и концентрации InCl в паре (кривая 2) во всем исследованном интервале температур (400–800 °С). Равновесие ненасыщенного пара хлоридов индия со сплавом-1 (состав 49.9 мол. % Se, фаза 2H-InSe и следы In_4Se_3)

ный образец в этих условиях становится гомогенным расплавом, а растворимость газа в гомогенной жидкости должна уменьшаться при увеличении температуры. Действительно, для сплава-1 падение характеристического для InCl светопоглощения с ростом температуры совпало с температурой плавления InSe (610°C по данным [24]) и заканчивалось около 650°C , что также хорошо соответствовало значению температуры для соответствующей составу этого сплава точке на линии ликвидуса.

Точно такие же рассуждения могут применяться и равновесий хлоридного пара с любыми другими образцами системы $\text{In} - \text{Se}$. Действительно, в эксперименте со сплавом-2 температура начала падения абсорбции (и, соответственно, концентрации) InCl в паре (665°C) хорошо коррелировала с температурой инконгруэнтного плавления фазы In_6Se_7 (663°C по данным [24]).

Таким образом, полученный эффект открывает возможность построения при помощи независимого статического метода фазовой диаграммы системы $\text{In} - \text{Se}$ в области сосуществования жидкой и твердой фаз, позволяя определять линии солидуса и ликвидуса (рис. 8). Заметим, что похожий прием уже был использован одним из авторов этой работы при построении T - x -диаграммы системы $\text{Ga} - \text{Se}$ [25].

3. Заключение

Можно заключить, что выполняемое при использовании хлоридов индия спектроскометрическое исследование набора сплавов системы $\text{In} - \text{Se}$ с различающимися составами позволит уточнить вопрос о фазовых соотношениях

в рассматриваемой системе. Такое исследование, однако, уже выходит за рамки целей и задач настоящей работы. В наших же экспериментах на примере конкретной системы показана возможность и перспективность применения метода вспомогательного компонента и высокотемпературной спектроскопии в качестве инструментальной основы использования данного метода. Также показаны дополнительные возможности данного метода для построения T - x – диаграмм бинарных систем в таких высокотемпературных областях, в которых бинарная твердая фаза находится в равновесии с расплавом. Этот вариант использования метода связан с растворимостью пара вспомогательного компонента (хлора в форме хлоридов индия) в расплавах бинарных фаз (селенидов индия).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Проанализируем данные по ненасыщенному пару InCl_3 . На рис. 2 прослеживается изменение характера температурной зависимости, связанное переходом «насыщенный пар – ненасыщенный пар», причем на рис. 3 этот переход проявляется еще более четко в виде излома в точке b на зависимости величины $\ln(k_{240\text{ нм}}(\text{InCl}_3) \cdot R \cdot T)$ от обратной температуры. В области ненасыщенного пара (линия $|bc|$ рис. 3) обращает на себя внимание продолжающееся возрастание с температурой характеристической абсорбции InCl_3 (рис. 2, спектры при $t \geq 425^\circ\text{C}$). Это явление мы связывали с увеличением концентрации молекул InCl_3 в паре, которое объясняется следующим. Согласно [15, 17] в условиях, близких нашему эксперименту, в парах трихлорида

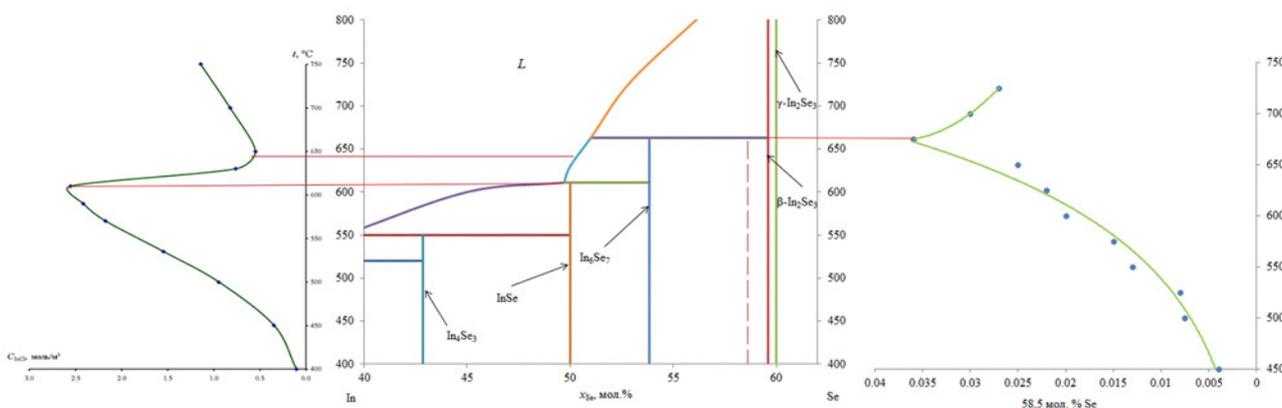


Рис. 8. Фрагмент T - x -диаграммы системы $\text{In} - \text{Se}$ по данным [24] и температурные зависимости концентрации пара InCl , равновесного со сплавами системы $\text{In} - \text{Se}$ с содержанием селена 49.9 мол. % (слева) и 58.5 мол. % (справа)

индия должны присутствовать как мономерные (InCl_3), так и димерные молекулы (In_2Cl_6), причем последние не проявляются в исследуемой спектральной области [15]. Увеличение температуры смещает равновесие в ненасыщенном паре в сторону мономера [17]. В свою очередь, это должно приводить к увеличению концентрации трихлорида индия в ненасыщенном паре при возрастании температуры.

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

- Okamoto H. In-Se (Indium-Selenium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2004;25(2): 201. <https://doi.org/10.1007/s11669-004-0031-y>
- Tedenac J.-C., Vassilev G. P., Daouchi B., Rachidi J., Brun G. Low-temperature region of the In-Se system. *Crystal Research and Technology*. 1997; 32(4): 605–616. <https://doi.org/10.1002/crat.2170320417>
- Li J. B., Record M. C., Tedenac J. C. A thermodynamic assessment of the In-Se system. *Zeitschrift für Metallkunde*. 2003;94(4): 381–389. <https://doi.org/10.3139/146.030381>
- Gödecke T., Haalboom T., Sommer F. Stable and metastable phase equilibria of the In-Se system. *Journal of Phase Equilibria*. 1998;19(6): 572–578. <https://doi.org/10.1007/bf02701021>
- Barker M. G. *Inorganic chemistry of the main-group elements*. Volume 3. C. C. Addison (ed.). Royal Society of Chemistry, UK; 2007. 550 p. <https://doi.org/10.1039/9781847556400>
- Chi Y., Sun Z.-D., Xu Q.-T. Hexagonal In_2Se_3 : A defect wurtzite-type infrared nonlinear optical material with moderate birefringence contributed by unique InSe_5 Unit. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;12(15): 17699–17705. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23085>
- Chen S., Hutabalian Y., Gierlotka W., Wang C., Lu S. Phase diagram of Bi-In-Se ternary system. *Calphad*. 2020;68: 101744. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.101744>
- Завражнов А. Ю. Исследование P - T - x -диаграмм халькогенидов галлия при помощи вспомогательного компонента. *Журнал неорганической химии*. 2003;48(10): 1722–1736. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17315234>
- Завражнов А. Ю. Управляемый синтез нестехиометрических соединений и исследование фазовых равновесий при помощи вспомогательного компонента. Дисс. ... д-ра хим. наук. Воронеж; 2004. 340 с. Режим доступа: <https://www.disscat.com/content/upravlyaemyi-sintez-nestekhiometricheskikh-soedinenii-i-issledovanie-fazovykh-ravnovesii-s-p>
- Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Сергеева А. В., Сидей В. И. Селективный химический транспорт как метод управления составом нестехиометрических сульфидов индия. *Неорганические материалы*. 2007;43(11): 1303–1315. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9553787>
- Lamoureux M., Milne J. The disproportionation of diselenium dichloride, Se_2Cl_2 , and diselenium dibromide, Se_2Br_2 . *Canadian Journal of Chemistry*. 1989;67(11): 1936–1941. <https://doi.org/10.1139/v89-301>
- Hahn H., Nickels W. Über sulfid-, selenid- und telluridhalogenide des indiums. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1960;304(1-2): 100–108. <https://doi.org/10.1002/zaac.19603040112>
- Косяков А. В., Завражнов А. Ю., Наумов А. В. Уточнение фазовой диаграммы системы In-S с помощью спектроскопического исследования равновесия водорода с сульфидами индия. *Неорганические материалы*. 2010;46(4): 398–401. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13724715>
- Ashok A., Regmi G., Velumani S. Growth of In_2Se_3 thin films prepared by the pneumatic spray pyrolysis method for thin film solar cells applications. In: *17th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE)*. 2020; 1–6. <https://doi.org/10.1109/cce50788.2020.9299133>
- Kunia Y., Hosada S., Hosuka M. Studies on the vapor phase reactions in the system In- Cl_2 . *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*. 1974;42(1): 20–25. <https://doi.org/10.5796/kogyobutsurikagaku.42.20>
- Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Малыгина Е. Н., Косяков А. В. Давление насыщенного пара монохлорида индия по данным спектроскопии и нуль – манометрии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;21(1): 60–71. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/717>
- Федоров П. И. *Индий*. М.: Наука; 2000. 276 с.
- Завражнов А. Ю., Косяков А. В., Сергеева А. В., Березин С. С., Черненко К. К. Высокотемпературная in situ спектроскопия пара как статический вариант тензиметрического метода. Исследование равновесий на примере системы Ga-I. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015;17(4): 417–436. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25946578>
- Brunetti B., Piacente V., Scardala P. A torsion study on the sublimation process of InCl_3 . *Journal of*

Chemical & Engineering Data. 1998;43(1): 101–104. <https://doi.org/10.1021/je970188a>

20. Oppermann H., Krausze R., Bruhn U., Balarin M. Zurn sättigungsdruck von GaCl₃, und InCl₃. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1994;620(6): 1110–1114. <https://doi.org/10.1002/zaac.19946200627>

21. Polyachenok O. G.; Komshilova O. N. Vapor-pressure of indium chloride. *Izv. Akad. Nauk BSSR. Ser. Fiz.-Energ.* 1970;2: 90–94.

22. Zavrazhnov A., Naumov A., Kosyakov A., Berezin S., Volkov V., Sergeeva A. The iron sulfides crystal growth from the halide melts. *Material Research*. 2018;21(4): 20170648. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0648>

23. Zavrazhnov A. Y., Naumov A. V., Sidey V. I., Pervov V. S. Composition control of low-volatile solids through chemical vapor transport reactions. III. The example of gallium monoselenide: Control of the polytypic structure, non-stoichiometry and properties. *Thermochimica Acta*. 2012;527(1): 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.10.012>

24. Daouchi B., Record M. C., Tedenac J. C., Vassilev G. Phase diagram investigation of the indium-selenium system. *Zeitschrift fuer Metallkunde*. 1998;89(9): 612–617. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27948695>

25. Турчен Д. Н., Завражнов А. Ю., Гончаров Е. Г. Исследование нестехиометрии фаз с низкой лету-

честью. Область гомогенности GaSe. *Журнал общей химии*. 1998;68(6): 920–925. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29113194>

Информация об авторах

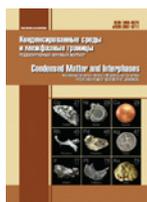
Брежнев Николай Юрьевич, м. н. с. в области химии, аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: brezhnevnick@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3287-8614>.

Косяков Андрей Викторович, к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: lavchukb@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9662-7091>

Стейч Анастасия Витальевна, студент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: Nastya.steitch@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3945-896X>.

Завражнов Александр Юрьевич, д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alzavr08@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0241-834X>.

Поступила в редакцию 10.09.2021; одобрена после рецензирования 15.10.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.958

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3668>

Нелинейно-оптические свойства дисперсных сред на основе одностенных углеродных нанотрубок при воздействии лазерного излучения с нано- и фемтосекундной длительностью импульса

П. Н. Василевский^{1,2✉}, М. С. Савельев^{1,2,3}, С.А. Терещенко^{1,2},
С. В. Селищев¹, А. Ю. Герасименко^{1,2,3}

¹Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», пл. Шокина, 1, Зеленоград, Москва 124498, Российская Федерация

²Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Ленинский пр-т, 32а, Москва 119991, Российская Федерация

³Первый Московский государственный медицинский университет имени И. М. Сеченова, ул. Трубецкая, 8-2, Москва 119991, Российская Федерация

Аннотация

Постоянное увеличение мощностей лазерных установок и рост потенциальных областей применения лазеров делает актуальной проблему защиты чувствительных элементов электрооптических систем и органов зрения от высокоинтенсивного излучения. Современные системы способны генерировать лазерное излучение в широком диапазоне длин волн, длительностей и частот повторения импульсов. Для качественной защиты требуется использование универсального ограничителя, способного ослаблять лазерное излучение, не вызывать цветового искажения и иметь высокое значение пропускания при воздействии маломощным излучением. Для этого могут использоваться дисперсные среды на основе углеродных нанотрубок, обладающими уникальными физико-химическими свойствами. Такие среды имеют постоянные значения коэффициента поглощения и показателя преломления при воздействии низкоинтенсивным лазерным излучением и изменяют свои свойства только при достижении порогового значения.

Целью работы было исследование нелинейно-оптических свойств водной дисперсии одностенных углеродных нанотрубок при воздействии нано- и фемтосекундным излучением. Для характеристики исследуемой среды использовались методы Z-сканирования и эксперимента с фиксированным положением образца. Расчет оптических параметров выполнен с использованием пороговой модели, основанной на уравнении переноса излучения.

Показано, что водная дисперсия одностенных углеродных нанотрубок способна ограничивать излучение с длинами волн из видимого и ближнего ИК диапазонов: нано- (532, 1064 нм) и фемтосекундное (810 нм). Предложено описание нелинейно-оптических эффектов при воздействии на среды излучением с наносекундной длительностью за счет обратного насыщаемого поглощения и двухфотонного поглощения, а при воздействии фемтосекундного излучения – пространственная фазовая самомодуляция. Рассчитанные оптические параметры могут использоваться для описания поведения дисперсий углеродных нанотрубок при воздействии излучения с разной интенсивностью. Продемонстрированные эффекты позволяют сделать вывод о перспективности использования исследованных сред в качестве ограничителей высокоинтенсивного лазерного излучения в оптических системах для защиты светочувствительных элементов.

Ключевые слова: ограничители лазерного излучения, нано- и фемтосекундное излучение, углеродные нанотрубки, обратное насыщаемое поглощение, пространственная фазовая самомодуляция, Z-сканирование, уравнение переноса излучения

✉ Василевский Павел Николаевич, e-mail: pavelvasilevs@yandex.ru

© Василевский П. Н., Савельев М. С., Терещенко С. А., Селищев С. В., Герасименко А. Ю., 2021



Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства промышленности и торговли Российской Федерации (Государственный контракт № 20411.1950192501.11.003 от 29.12.2020, идентификатор 17705596339200009540).

Для цитирования: Василевский П. Н., Савельев М. С., Терещенко С. А., Селищев С. В., Герасименко А. Ю. Нелинейно-оптические свойства дисперсных сред на основе одностенных углеродных нанотрубок при воздействии лазерного излучения с нано- и фемтосекундной длительностью импульса. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 496–506. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3668>

For citation: Vasilevsky P. N., Saveliev M. S., Tereshchenko S. A., Selishchev S. V., Gerasimenko A. Yu. Nonlinear optical properties of single-walled carbon nanotubes/water dispersed media exposed to laser radiation with nano- and femtosecond pulse durations. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 496–506. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3668>

1. Введение

С момента изобретения лазера в 50-х гг. лазерное излучение находит все более широкое применение в различных областях [1–3]. Аппараты для лазерной сварки и резки [4], системы фотолитографии [5], лазерные хирургические комплексы и коррекция зрения [6], спектрометры для определения химического состава веществ [7], лазерные целеуказатели и дальнометры [8] активно используются на протяжении нескольких десятилетий. В последние годы развивается направление лазерного сканирования с помощью лидаров и лазерных систем связи [9, 10].

Большая часть лазерных установок работает в видимой и ближней ИК областях излучения. Это объясняется простотой реализации как самой лазерной установки (например, Nd:YAG лазеры с генерацией дополнительных гармоник), так и фотоприемного оборудования для регистрации излучения. Кремниевые фотодиоды чувствительны в области от 200 нм до 1100 нм, что хорошо соответствует длинам волн генерации Nd:YAG лазера (1064, 532, 355 нм и т. д.) [11]. Также лазерное излучение в диапазоне 350–1100 нм слабо поглощается водой, что позволяет использовать лидары с этими длинами волн при сканировании в дождливую погоду и для батиметрии [12].

Развитие лазерной техники сопровождается увеличением мощностей используемых установок. Излучение с высокой интенсивностью может мешать работе светочувствительных детекторов и повреждать органы зрения. В соответствии с международными стандартами ANSI Z136 безопасным для глаза человека считается излучение с мощностью менее 5 мВт, если время облучения составляет не более 0.25 с. При работе с более мощным излучением необходимо использовать средства защиты.

В случае систем лазерного сканирования и дальнометрии диапазон измеряемых расстояний ограничен тем, что использование мощ-

ных лазерных импульсов может привести к перегрузке фотоприемного устройства в ближней зоне. Это связано с тем, что при уменьшении расстояния до измеряемого объекта увеличивается энергия эхо-импульса. В таких случаях для защиты фотоприемного оборудования используются оптические ограничители лазерного излучения. Однако ограничители с постоянным значением пропускания (такие как абсорбционные и интерференционные светофильтры), защищая от сильных эхо-импульсов, в той же степени ослабляют «полезный» сигнал, т. е. уменьшают верхнюю границу рабочего диапазона. Кроме того, абсорбционные светофильтры обладают спектральной избирательностью, т. е. их коэффициент ослабления зависит от длины волны падающего излучения.

Хромогенные материалы способны изменять свою оптическую плотность в зависимости от внешних параметров (температуры, прикладываемого напряжения и т. д.), но их скорость срабатывания не обеспечивает ограничение импульсов наносекундной длительности и меньше [13–15]. Поэтому потенциально наиболее пригодными средами для ограничения лазерного излучения являются нелинейно-оптические материалы.

Нелинейно-оптическими средами называются такие среды, оптические свойства которых зависят от интенсивности падающего на них лазерного излучения. Такие вещества используются для лазерной трехмерной печати [16], нелинейно-оптических переключателей [17], а также могут использоваться для ограничения интенсивности лазерного излучения [18]. При малой интенсивности I они обладают высоким пропусканием (более 70 %) и постоянными оптическими параметрами, такими как коэффициент поглощения и показатель преломления, а при достижении значения пороговой интенсивности I_{th} , начинают изменять свое пропускание за счет нелинейно-оптических эффектов (рис. 1) [19].

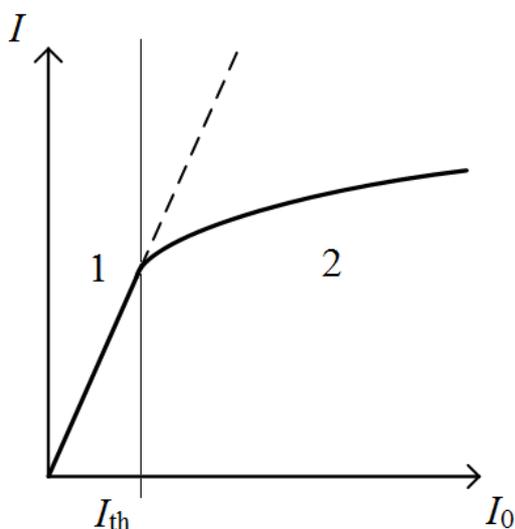


Рис. 1. Характерный вид зависимости интенсивности излучения, прошедшего через образец, от интенсивности падающего излучения. Область 1 – линейное пропускание, область 2 – нелинейное пропускание

В зависимости от типа лазерного излучения нелинейно-оптическая среда проявляет различные свойства. При воздействии импульсным наносекундным излучением с интенсивностью выше порогового значения в среде возникает нелинейное поглощение [20]. Это свойство нелинейно-оптических сред, кроме ограничения лазерного излучения, может использоваться в оптических переключателях для управления сигналом [21], а также для создания трехмерных биосовместимых конструкций для восстановления поврежденных тканей [22]. В случае длительного облучения непрерывным или фемтосекундным излучением с высокой частотой повторения импульсов происходит изменение показателя преломления, которое вызывает изменение формы луча вследствие самофокусировки или самодефокусировки [23].

Нелинейно-оптическими свойствами обладает большое количество материалов, такие как квантовые точки [24], наночастицы металлов [25], органические красители [26], а также углеродные наночастицы [27]. Углеродные наноматериалы, в отличие от красителей и металлов, обладают цветовой нейтральностью, т. е. их спектр пропускания не имеет ярко выраженных пиков поглощения. С помощью подбора концентрации можно добиться высокого линейного пропускания в видимом и ближнем ИК диапазонах. Такой ограничитель может использоваться в системах с перестраиваемой длиной волны. Одним из перспективных углеродных наноматериалов являются углеродные нанотрубки, которые, помимо оптических, обладают уникальными механическими и электропроводящими свойствами [28, 29].

Целью данной работы было исследование нелинейно-оптического отклика жидкой дисперсии одностенных углеродных нанотрубок при воздействии лазерным излучением с нано- и фемтосекундной длительностью импульса.

Для достижения поставленной цели созданы образцы водной дисперсии одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и проведены экспериментальные исследования методами Z-сканирования и эксперимента с фиксированным положением образца. Расчет нелинейно-оптических параметров, таких как нелинейный коэффициент поглощения, нелинейный показатель преломления и соответствующие им пороговые значения, позволяет произвести оценку перспектив использования исследованных сред в качестве нелинейно-оптического ограничителя.

2. Экспериментальная часть

1.1. Приготовление жидких дисперсий

Для создания исследуемого образца использованы ОУНТ с чистотой 95 %. Диаметр нанотрубок варьировался в диапазоне 1-2 нм. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода с pH = 6. ОУНТ смешивались с водой так, чтобы массовая доля ОУНТ в исходном растворе не превышала 0.005 масс. %. Исходный раствор помещался в ультразвуковой гомогенизатор Sonicator Q700 (Qsonica, США), где в течение 1 часа происходило размешивание под воздействием мощного ультразвукового поля с амплитудой 45 Вт. Затем водная дисперсия в течение 1 часа перемешивалась на магнитной мешалке.

1.2. Методы исследования линейного и нелинейного поглощения

Для определения линейного коэффициента поглощения использован однолучевой спектрофотометр Genesys 10S Uv-Vis (Thermo Fisher Scientific, США). В качестве источника излучения использовалась ксеноновая лампа, позволяющая получить спектр в ближнем УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах.

Для определения нелинейного коэффициента поглощения построена экспериментальная установка на основе Nd:YAG лазера LS-2147 (ЛОТИС ТИИ, Беларусь) (рис. 2). Для проведения исследований использовались основная

(1064 нм) и вторая гармоники (532 нм). Облучение производилось одиночными импульсами. Длительность импульса составляла 16 нс. Излучение, сгенерированное лазером (1), проходит через набор нейтральных светофильтров (2), которые необходимы для регулирования энергии излучения, попавшего на образец. Их наличие позволяет более точно подобрать необходимые для различных условий эксперимента диапазоны значений входной энергии. Призма Глана (3) необходима для проведения эксперимента с фиксированным положением образца. С её помощью производится регулировка значений энергии лазерного излучения в диапазонах, которые устанавливаются нейтральными светофильтрами (2). Регулировка значений энергии при повороте призмы Глана (3) может осуществляться только при использовании поляризованного лазерного излучения, поэтому при работе с длиной волны 1064 нм перед регулирующей призмой Глана (3) дополнительно устанавливается поляризующая призма Глана (3а), которая пропускает только линейную поляризационную составляющую. При использовании излучения с длиной волны 532 нм поляризация происходит в самом лазере в процессе генерации второй гармоники на нелинейном кристалле, поэтому нет необходимости в поляризующей призме Глана (3а).

Затем луч попадал на светоделительную пластину (4). Она отражает ~ 5 % от исходного луча на датчик (5), который снимает значения входной энергии. Линзы (6) и (8) имеют одинаковое фокусное расстояние $L = 10$ см и расположены софокусно, на расстоянии $2L = 20$ см. Из-за этого луч, сфокусированный на образец (7) линзой (6), после прохождения через линзу (8) приобретает такую же форму, как и до фокусировки. Радиус луча в перетяжке равен 25 мкм. Образец в кварцевой кювете с толщиной 2 мм помещался на моторизированную линейку, с помощью которой проводится эксперимент Z-сканирования. Затем луч попадал на датчик (9), который измерял значения выходной энергии, т. е. энергии после прохождения луча через образец.

Исследования были выполнены с использованием методик Z-сканирования и экспериментов с фиксированным положением образца. Интенсивность излучения определяется как:

$$I = \frac{2U}{\tau w^2 \pi^{3/2}}, \quad (1)$$

где U – энергия импульса, τ – длительность импульса, w – радиус луча. В случае Z-сканирования, интенсивность падающего излучения изменяет-

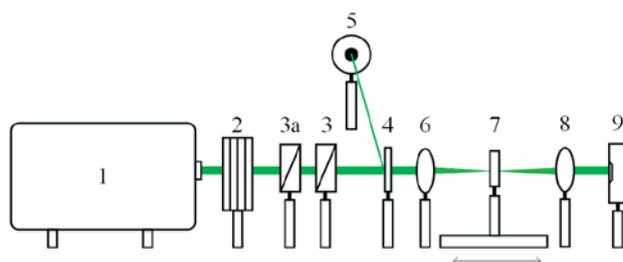


Рис. 2. Оптическая схема эксперимента для выявления нелинейно-оптического поглощения

ся за счет изменения радиуса луча. Энергия излучения остается постоянной. При проведении экспериментов с фиксированным положением образца, исследуемая среда помещается в фокус и изменяется энергия падающего излучения.

1.3. Методы исследования нелинейно-оптического преломления

Исследование нелинейного показателя преломления выполнено на базе фемтосекундного Ti:Sapphire лазера Chameleon Ultra (Coherent, США). Частота генерации импульсов составляла 80 МГц, длительность импульсов была 140 фс, длина волны – 800 нм. Линза фокусировала лазерный луч на исследуемый образец. Фокусное расстояние линзы – 10 см, радиус луча в фокусе линзы – 100 мкм. Для регистрации интерференционной картины, получаемой при фазовой пространственной самомодуляции, за образцом на расстоянии 4 см размещена CCD-камера SP620U (Ophir, Израиль). Для ограничения высокоинтенсивного лазерного излучения использовалась диафрагма, которая отсекала часть излучения при увеличении радиуса луча. Методика эксперимента аналогична эксперименту с фиксированным положением образца при воздействии наносекундным излучением. Размер диафрагмы выбран таким образом, чтобы лазерный луч полностью попадал в отверстие в отсутствие образца. Облучение проводилось при вертикальном расположении кюветы. Схема эксперимента аналогична эксперименту на наносекундном лазере, за исключением наличия диафрагмы и отсутствия второй линзы для сбора излучения.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Линейные и нелинейно-оптические свойства при воздействии наносекундным излучением

Спектр оптического линейного пропускания водной дисперсии ОУНТ в диапазоне от 300–1100 нм представлен на рис. 3. В спектре отсутствуют ярко выраженные пики, за исключением

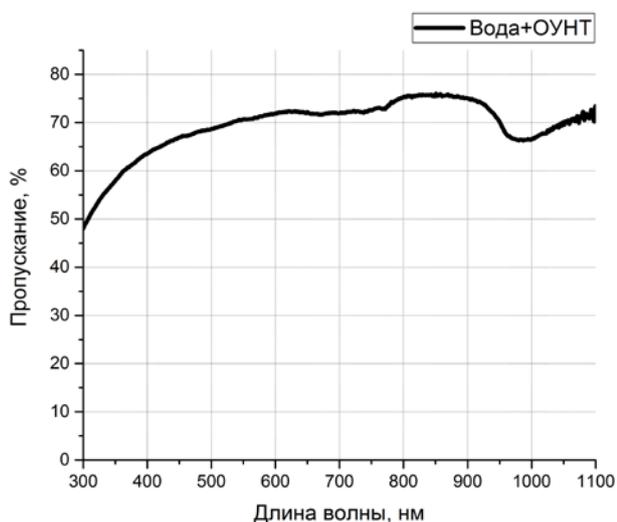


Рис. 3. Спектр оптического пропускания водной дисперсии ОУНТ

пика поглощения воды в диапазоне длин волн от 950 до 980 нм. Пропускание на длинах волн 532 и 1064 нм составляет 70 %. В экспериментах с наносекундным лазером пропускание среды при малой интенсивности излучения, когда нелинейные эффекты не регистрируются, также составляло 70 %. Это говорит о том, что исследуемая среда не обладает цветовой избирательностью, и ограничители, созданные на основе такой среды, не вызовут цветового дискомфорта при эксплуатации. Линейный коэффициент поглощения α определялся как:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{\lg(T_{\text{lin}}(\lambda))}{d} \quad (2)$$

где $T_{\text{lin}}(\lambda)$ – линейное пропускание на определенной длине волны, d – толщина образца. В данной статье использовалась кювета с толщиной 2 мм во всех экспериментах. Для длин волн 532 и 1064 нм линейный коэффициент поглощения α равен 1.78.

Для исследования нелинейно-оптических параметров исследуемой среды при взаимодействии с импульсным наносекундным излучением кювета с водной дисперсией ОУНТ была помещена на моторизированный линейный позиционер на расстоянии 6 см от фокуса линзы и выполнен эксперимент Z-сканирования. Кювета перемещалась вдоль оптической оси распространения лазерного луча, и каждые 3 мм выполнялось облучение одиночным наносекундным импульсом. Энергия падающего излучения оставалась неизменной и составляла 550 мкДж. Таким образом, получена зависимость нормированного пропускания $T_{\text{norm}}(z)$

от положения исследуемого образца относительно фокуса линзы z , где $T_{\text{norm}}(z)$ определяется как:

$$T_{\text{norm}}(z) = \frac{T(z)}{T_{\text{lin}}}, \quad (3)$$

где $T(z)$ – значение пропускания в каждой точке z , T_{lin} – значение линейного пропускания, т. е. пропускание в отсутствие нелинейных эффектов.

Затем кювета помещалась в фокус линзы, и выполнялся эксперимент с фиксированным положением образца. По его результатам получена зависимость энергии лазерного излучения, прошедшего через образец, от энергии излучения, падающего на образец.

На рис. 4 представлены экспериментальные и теоретически рассчитанные зависимости для исследуемой водной дисперсии ОУНТ для длин волн 532 нм (рис. 4а, б) и 1064 нм (рис. 4в, г). На рис. 4а видно, что спад нормированного пропускания начинается практически сразу после начала эксперимента. Это говорит о низком значении пороговой интенсивности для исследованной среды на длине волны 532 нм. Также этим обуславливается узкая зона линейного поглощения на рис. 4б. Также можно отметить, что в представленных зависимостях отсутствуют «выбивающие» точки, которые не соответствуют общей зависимости. Это говорит о высокой стабильности дисперсии, т. е. в ней отсутствуют крупные агломераты ОУНТ, которые могли способствовать резкому изменению энергии прошедшего излучения и вызвать неправильную работу ограничителя. Также значения пропускания после прохождения фокуса соответствуют значениям пропускания до фокуса на аналогичных расстояниях. Это показывает, что в среде не произошло изменений (сваривание отдельных нанотрубок и выпадение осадка, сублимация ОУНТ, образование микропузырьков растворителя и т. п.) при прохождении через фокус линзы, т. е. через область высокой интенсивности.

При импульсном облучении дисперсии ОУНТ на длине волны 1064 нм наблюдалась схожая картина. При приближении кюветы к фокусу линзы наблюдается уменьшение нормированного пропускания и затем восстановление оптических свойств при удалении от фокуса. На рис. 4в хорошо видна область линейного поглощения, когда пропускания среды не изменяется.

Возникновение нелинейного поглощения и соответствующее изменение характеристик среды может быть описано с помощью механизма обратного насыщаемого поглощения и диаграмм

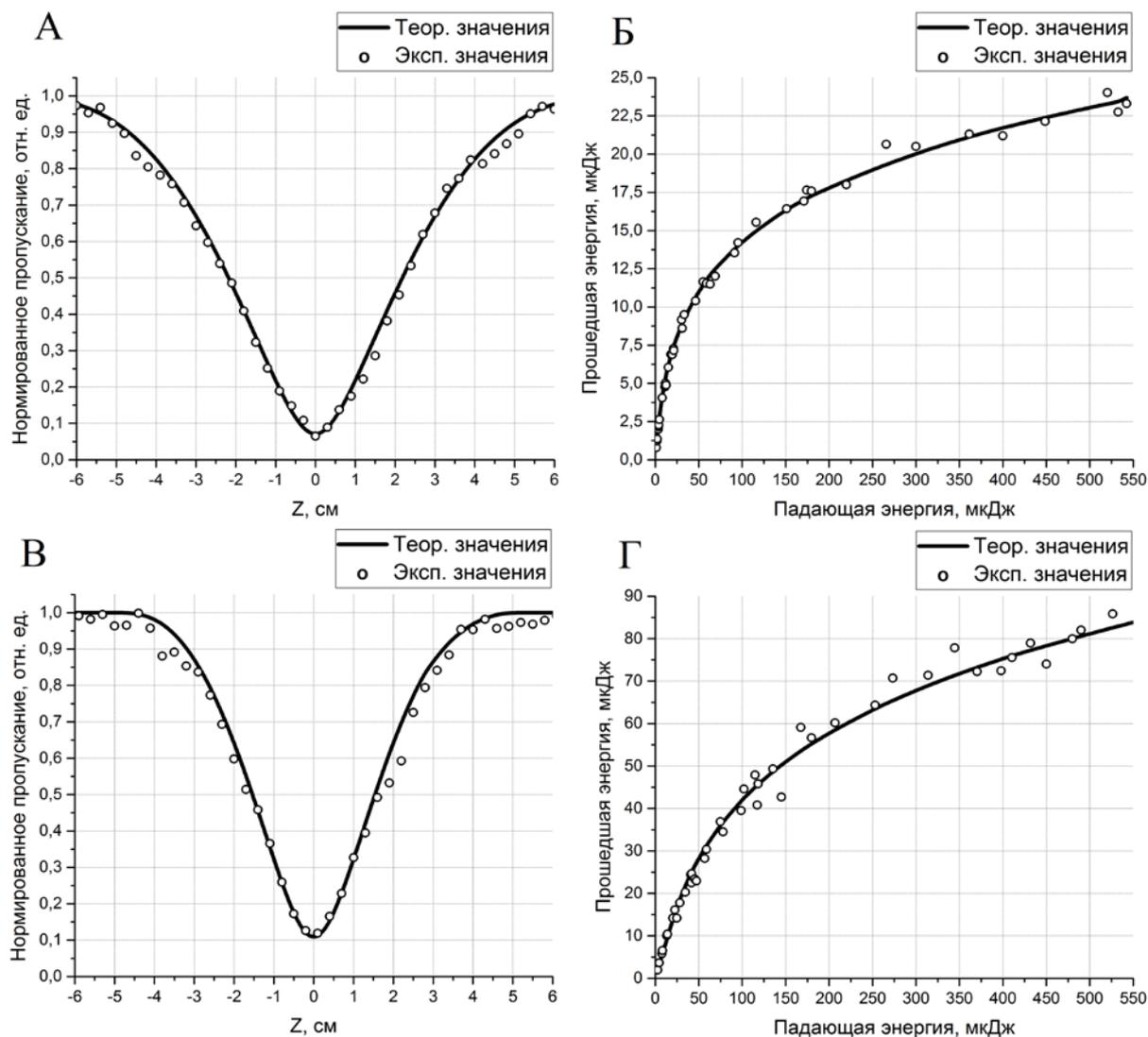


Рис. 4. Графики зависимостей, полученных по результатам Z-сканирования и эксперимента с фиксированным положением образца для длин волн 532 (а, б) и 1064 нм (в, г)

мы Яблонского [30]. При низкой интенсивности лазерного излучения поглощение фотонов вызывает возбуждение молекул с основного уровня до первого возбужденного уровня и описывается законом Бугера–Ламберта–Бэра. При повышении интенсивности первый возбужденный уровень становится практически полностью заселенным и, тогда поглощение описывается переходом из первого во второе возбужденное состояние, т. е. приобретает нелинейный характер.

По результатам экспериментов для водной дисперсии ОУНТ рассчитаны нелинейно-оптические параметры. Расчет нелинейно-оптических параметров осуществлен с помощью пороговой модели, основанной на уравнении переноса излучения [31]. Данная модель позволяет учитывать тот факт, что изменение параметров среды возникают не сразу, а только при

достижении определенного значения интенсивности:

$$\mu(I) = \alpha + \beta \cdot (I - I_{th}) \cdot \eta(I - I_{th}), \tag{4}$$

где $\mu(I)$ – полный коэффициент поглощения, β – нелинейный коэффициент поглощения, $\eta(I - I_{th})$ – функция Хевисайда. Таким образом, рассчитав оптические параметры, представленные в формуле (4), можно предсказать поведение среды при различных интенсивностях. Подробно пороговая модель описана в работах [32].

Результаты расчета представлены в табл. 1. Разница в пороговой интенсивности может быть объяснена двухфотонным поглощением. Несмотря на то, что этот эффект является беспороговым, он влияет на степень поглощения излучения в дополнение к поглощению по линейной зависимости. По этой причине на границе раздела

твёрдой и жидкой фазы может происходить образование газа значительно раньше, что проявляется в образовании микропузырей и соответственно усилению поглощения при увеличении оптического пути лазерного луча из-за многократного рассеяния [33]. Несмотря на большой коэффициент нелинейного поглощения, коэффициент ослабления на длине волны 1064 нм получен меньше, чем на длине волны 532 нм. Это происходит за счет более позднего возникновения нелинейного поглощения из-за большей пороговой интенсивности. Значения нелинейного коэффициента поглощения для дисперсии ОУНТ значительно выше значений для дисперсий частиц графена и оксида графена (3 и 45 см/ГВт соответственно), представленных в работах [34, 35]. Это может объяснено тем, что углеродные нанотрубки сильнее увеличивают многократное рассеяние, увеличивая оптический путь внутри образца. За счет увеличения оптического пути больше фотонов поглощается, что вызывает большее возбуждение молекул и, соответственно, более сильные нелинейные свойства.

3.2. Линейные и нелинейно-оптические свойства при воздействии фемтосекундным излучением

Облучение фемтосекундным излучением производилось в частотном режиме с частотой повторения импульсов 80 МГц. Кювета помещалась в фокус линзы. В табл. 2 представлены изображения с CCD камеры при различной мощности лазерного излучения. При малой мощности излучения прошедший луч соответствует гауссовой форме падающего луча. Видно, что при мощности излучения $P \approx 100$ мВт лазерный луч начинает существенно расширяться. Повышение мощности приводит к дальнейшему расширению луча с образованием кольцевидной структуры. При образовании колец в качестве размера луча взят радиус внешнего кольца. Стоит отметить, что пропускание образца в этом в этом случае не изменялось при увеличении мощности.

Возникновение такой дифракционной картины является следствием пространственной фазовой самомодуляции [36]. В среде под дейст-

вием лазерного излучения выше определенного порога начинает изменяться показатель преломления n за счет термических эффектов. При этом из-за гауссовой формы падающего излучения в разных точках среды изменение показателя преломления будет различным, образуя градиент показателя преломления. Это приводит к возникновению эффекта самодифракции, т. е. расхождению луча и увеличению его радиуса.

Вместе с этим в среде происходит изменение фазы когерентного лазерного излучения, так как градиентное изменение показателя преломления приводит к изменению скорости распространения луча в среде v :

$$v = \frac{c}{n}, \tag{5}$$

где c – скорость распространения луча в вакууме. Таким образом, разные части прошедшего излучения имеют разную фазу, что приводит к появлению интерференционной картины на экране. Темные области соответствуют излучению, находящемуся в противофазе, а светлые – интерференционным максимумам.

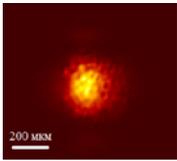
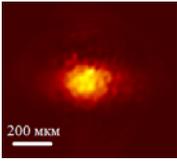
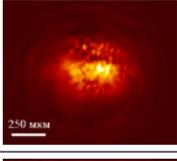
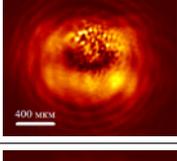
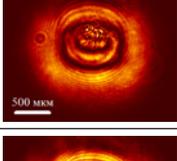
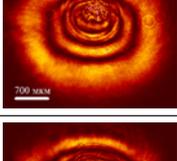
Термическая природа данного эффекта подтверждается тем, что на изображениях наблюдается искажение интерференционной картины. Кольца выше центра места облучения сужаются, образуя асимметричность по оси Y . Это связано с появлением тепловой конвекции из-за вертикального положения кюветы. При нагреве жидкости тепло уходит вверх, и температурный градиент, а вместе с ним и градиент показателя преломления, становится меньше в верхней части облучаемой зоны. Это приводит к тому, что выше центра облучения луч распространяется с приблизительно одинаковой скоростью, и сдвиг по фазе становится значительно меньше, чем ниже центр облучения или по краям.

В нашей работе предлагается использование эффекта пространственной фазовой самомодуляции для ослабления мощности излучения, прошедшего через исследуемую среду. Для этого предлагается система с диафрагмой, которая отсекает часть излучения при расширении луча. На рис. 5 представлена зависимость прошедшей мощности лазерного излучения от падающей

Таблица 1. Оптические параметры водной дисперсии ОУНТ на разных длинах волн

Длина волны, нм	Линейный коэффициент поглощения, 1/см	Нелинейный коэффициент поглощения, см/ГВт	Пороговая интенсивность, МВт/см ²	Коэффициент ослабления
532	1.78	1111	5.5	15.3
1064	1.78	2010	18	9.7

Таблица 2. Форма и размеры луча после прохождения через образец при различной мощности

№	Визуализация луча с CCD камеры	Мощность, мВт	Размер луча по X, мкм	Размер луча по Y, мкм
1		10	280	280
2		45	270	220
3		100	500	300
4		160	1020	700
5		330	1880	1450
6		520	2700	2050
7		710	3600	2700

мощности. Видно, что при достижении значения мощности $P = 150$ мВт происходит резкий спад прошедшей мощности, связанный с тем, что размер луча становится больше размеров диафрагмы, и часть луча срезается. При дальнейшем увеличении мощности прошедшая мощность перестает падать и снова начинает медленно возрастать, однако этот рост значительно меньше, чем в линейном случае, т. е. до возникновения градиента показателя преломления и расширения луча. За счет такого перехода от постоянного коэффициента пропускания к нелинейному пропусканию возникает эффект ограничения мощности лазерного излучения, который может использоваться как для защиты светочувствитель-

ных элементов, так и для управления сигналом в оптических переключателях.

Значение линейного показателя преломления n_0 получено с использованием портативного рефрактометра. Для исследуемой дисперсии он составил 1.33 и равен показателю преломления воды. Это говорит о том, что добавление углеродных нанотрубок не приводит к изменению показателя преломления растворителя.

По результатам эксперимент определен нелинейный показатель преломления n_2 в соответствии с формулой:

$$n_2 = \frac{\lambda N}{2n_0 dI} = \frac{\lambda N w_0^2 \pi}{4n_0 dP}, \tag{6}$$

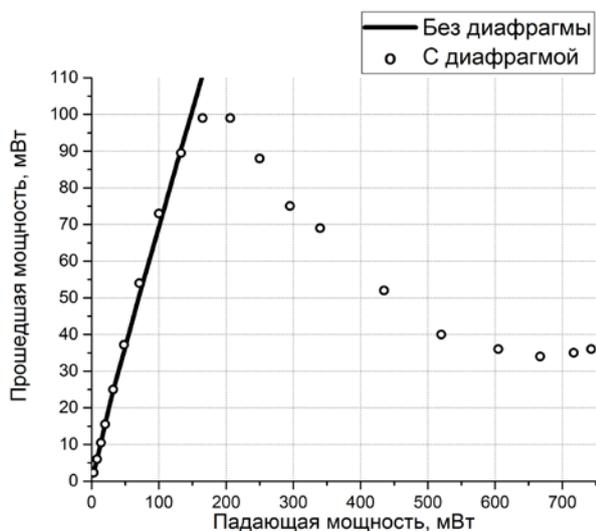


Рис. 5. График зависимости прошедшей мощности от падающей при воздействии фемтосекундным излучением

где N – количество колец. Для расчета количества колец считалось ниже центра облучения. Получено, что для исследуемого образца водной дисперсии ОУНТ нелинейный показатель преломления составил $0.16 \text{ см}^2/\text{МВт}$, что на несколько порядков больше значения нелинейного показателя преломления дисперсии графена ($0.0025 \text{ см}^2/\text{МВт}$), полученного в работе [37]. Более сильный нелинейный отклик потенциально приводит к большему увеличению радиуса колец, и, таким образом, более резкому спаду пропускания при использовании диафрагмы.

4. Выводы

В результате выполненных исследований были определены линейные и нелинейные оптические параметры для водной дисперсии ОУНТ на разных длинах волн. Полученные значения могут быть использованы для характеристики исследованной среды при взаимодействии излучением различной интенсивности. Определены условия возникновения в среде эффектов нелинейного поглощения и преломления, приводящих к изменению соответствующих оптических характеристик. Показана высокая стабильность исследуемой среды к воздействию высокоинтенсивного лазерного излучения. При воздействии лазерным излучением с нано- и фемтосекундной длительностью импульса в исследованной среде возникают эффекты нелинейного поглощения (обратное насыщаемое и двухфотонное поглощение) и нелинейного преломления (пространственная фазовая самомодуляция) соответственно. Высокое линейное пропускание и рассчитанные нелинейно-

оптические параметры позволяют сделать вывод, что водная дисперсия ОУНТ может быть использована для ограничения как единичных импульсов, так и излучения с высокой частотой повторения импульсов в видимом и ближнем ИК диапазоне длин волн. Таким образом, одностенные углеродные нанотрубки имеют высокий потенциал для использования в качестве активной среды ограничителей лазерного излучения для защиты светочувствительных датчиков и органов зрения.

Заявленный вклад авторов

Василевский П. Н. – написание текста, получение данных для анализа, итоговые выводы. Савельев М. С. – анализ экспериментальных данных, развитие методологии, редактирование текста. Терещенко С. А. – создание теоретической модели, редактирование текста. Селищев С. В. – концепция исследования, редактирование текста. Герасименко А. Ю. – научное руководство, 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. Shin Y. C., Wu B., Lei S., Cheng G. J., Lawrence Yao Y. Overview of laser applications in manufacturing and materials processing in recent years. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2020;142(11): 110818. <https://doi.org/10.1115/1.4048397>
2. Kalisky Y. Y., Kalisky O. The status of high-power lasers and their applications in the battlefield. *Optical Engineering*. 2010;49(9): 091003. <https://doi.org/10.1117/1.3484954>
3. Nishizawa N. Ultrashort pulse fiber lasers and their applications. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2014;53(9): 090101. <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.090101>
4. Kashaev N., Ventzke V., Çam G. Prospects of laser beam welding and friction stir welding processes for aluminum airframe structural applications. *Journal of Manufacturing Processes*. 2018;36: 571–600. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.10.005>
5. Liaros N., Fourkas J. T. Ten years of two-color photolithography. *Optical Materials Express*. 2019;9(7): 3006–3020. <https://doi.org/10.1364/OME.9.003006>
6. Roberts H. W., Day A. C., O'Brart D. P. S. Femtosecond laser-assisted cataract surgery: a review. *European Journal of Ophthalmology*. 2020;30(3): 417–429. <https://doi.org/10.1177/1120672119893291>
7. Campbell P., Moore I. D., Pearson M. R. Laser spectroscopy for nuclear structure physics. *Progress in*

- Particle and Nuclear Physics*. 2016;86: 127–180. <https://doi.org/10.1016/j.pnnp.2015.09.003>
8. Dekan M., František D., Andrej B., Jozef R., Dávid R., Josip M. Moving obstacles detection based on laser range finder measurements. *International Journal of Advanced Robotic Systems*. 2018;15(1): 1–18. <https://doi.org/10.1177/1729881417748132>
 9. Bukin O. A., Babii M. Yu., Golik S. S., Il'in A. A., Kabanov A. M., Kolesnikov A. V., Kulchin Yu. N., Lisitsa V. V., Matvienko G. G., Oshlakov V. K., Shmirko K. A. Lidar sensing of the atmosphere with gigawatt laser pulses of femtosecond duration. *Quantum Electronics*. 2014;44(6): 563–569. <https://doi.org/10.1070/QE2014v044n06ABEH015431>
 10. Goodin C., Carruth D., Doude M., Hudson C. Predicting the influence of rain on LIDAR in ADAS. *Electronics*. 2019;8(1): 89. <https://doi.org/10.3390/electronics8010089>
 11. Farid N., Li C., Wang H., Ding H. Laser-induced breakdown spectroscopic characterization of tungsten plasma using the first, second, and third harmonics of an Nd: YAG laser. *Journal of Nuclear Materials*. 2013;433(1-3): 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.09.002>
 12. Saylam K., Hupp J. R., Averett A. R., Guteilius W. F., Gelhar B. W. Airborne lidar bathymetry: assessing quality assurance and quality control methods with Leica Chiroptera examples. *International Journal of Remote Sensing*. 2018;39(8): 2518–2542. <https://doi.org/10.1080/01431161.2018.1430916>
 13. Chomicki D., Kharchenko O., Skowronski L., Kowalonek J., Smokal V., Krupka O., Derkowska-Zielinska B. Influence of methyl group in a quinoline moiety on optical and light-induced properties of side-chain azo-polymers. *Applied Nanoscience*. 2021: 1–9. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01764-0>
 14. Büyükeksi S. I., Karatay A., Orman E. B., Selçuki N. A., Özkaya A. R., Salih B., Elmali A., Şengül A. A novel AB₃-type trimeric zinc (ii)-phthalocyanine as an electrochromic and optical limiting material. *Dalton Transactions*. 2020;49(40): 14068–14080. <https://doi.org/10.1039/D0TD02460K>
 15. Beverina L., Pagani G. A., Sassi M. Multichromophoric electrochromic polymers: colour tuning of conjugated polymers through the side chain functionalization approach. *Chemical Communications*. 2014;50(41): 5413–5430. <https://doi.org/10.1039/C4CC00163J>
 16. Savelyev M. S., Gerasimenko A. Y., Vasilevsky P. N., Fedorova Y. O., Groth T., Ten G. N., Telyshev D. V. Spectral analysis combined with nonlinear optical measurement of laser printed biopolymer composites comprising chitosan/SWCNT. *Analytical biochemistry*. 2020;598: 113710. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2020.113710>
 17. Eevon C., Halimah M. K., Zakaria A., Azuranim C. A. C., Azlan M. N., Faznny M. F. Linear and nonlinear optical properties of Gd³⁺ doped zinc borotellurite glasses for all-optical switching applications. *Results in Physics*. 2016;6: 761–766. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.10.010>
 18. Varma S. J., Kumar, J., Liu, Y., Layne, K., Wu, J., Liang, C., Nakanishi Y., Aliyan A. Yang W. Ajayan P. M., Thomas J. 2D TiS₂ layers: a superior nonlinear optical limiting material. *Advanced Optical Materials*. 2017;5(24): 1700713. <https://doi.org/10.1002/adom.201700713>
 19. Tutt L. W., Boggess T. F. A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials. *Progress in Quantum Electronics*. 1993;17(4): 299–338. [https://doi.org/10.1016/0079-6727\(93\)90004-S](https://doi.org/10.1016/0079-6727(93)90004-S)
 20. Li R., Dong N., Ren F., Amekura H., Wang J., Chen F. Nonlinear absorption response correlated to embedded Ag nanoparticles in BGO single crystal: from two-photon to three-photon absorption. *Scientific Reports*. 2018;8(1): 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20446-6>
 21. Miao R., Hu Y., Ouyang H., Tang Y., Zhang C., You J., Zheng X., Xu Z., Cheng X., Jiang T. A polarized nonlinear optical response in a topological insulator Bi₂Se₃-Au nanoantenna hybrid-structure for all-optical switching. *Nanoscale*. 2019;11(31): 14598–14606. <https://doi.org/10.1039/C9NR02616A>
 22. Savelyev M. S., Vasilevsky P. N., Gerasimenko A. Y., Ichkitidze L. P., Podgaetsky V. M., Selishchev S. V. Nonlinear optical characteristics of albumin and collagen dispersions with single-walled carbon nanotubes. *Materials Physics and Mechanics*. 2018;37(2): 133–139. https://doi.org/10.18720/mpm.3722018_4
 23. Савотченко С. Е. Периодические состояния вблизи плоского дефекта с нелинейным откликом, разделяющего нелинейный самофокусирующий и линейный кристаллы. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(2): 255–262. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/517>
 24. Valligatla S., Haldar K. K., Patra A., Desai N. R. Nonlinear optical switching and optical limiting in colloidal CdSe quantum dots investigated by nanosecond Z-scan measurement. *Optics & Laser Technology*. 2016;84: 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.05.009>
 25. Zhang Y., Wang Y. Nonlinear optical properties of metal nanoparticles: a review. *RSC Advances*. 2017;7(71): 45129–45144. <https://doi.org/10.1039/C7RA07551K>
 26. Kuzmina E. A., Dubinina T. V., Vasilevsky P. N., Saveliev M. S., Gerasimenko A. Y., Borisova N. E., Tomilova L. G. Novel octabromo-substituted lanthanide (III) phthalocyanines—Prospective compounds for nonlinear optics. *Dyes and Pigments*. 2021;185: 108871. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108871>
 27. Papagiannouli I., Bourlinos A. B., Bakandritsos A., Couris S. Nonlinear optical properties of colloidal carbon nanoparticles: nanodiamonds and car-

bon dots. *RSC Advances*. 2014;4(76): 40152–40160. <https://doi.org/10.1039/C4RA04714A>

28. Герасименко А. Ю. Лазерное структурирование ансамбля углеродных нанотрубок для создания биосовместимых упорядоченных композиционных материалов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(4): 489–501. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/227>

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

30. Maurya S. K., Rout A., Ganeev R. A., Guo C. Effect of size on the saturable absorption and reverse saturable absorption in silver nanoparticle and ultrafast dynamics at 400 nm. *Journal of Nanomaterials*. 2019;2019: 1–13. <https://doi.org/10.1155/2019/9686913>

31. Tereshchenko S. A., Podgaetskii V. M., Gerasimenko A. Yu., Savelyev M. S. Threshold effect under nonlinear limitation of the intensity of high-power light. *Quantum Electronics*. 2015;45(4): 315–320. <https://doi.org/10.1070/QE2015v045n04ABEH015569>

32. Tereshchenko S. A., Savelyev M. S., Podgaetsky V. M., Gerasimenko A. Yu., Selishchev S. V. Nonlinear threshold effect in the Z-scan method of characterizing limiters for high-intensity laser light. *Journal of Applied Physics*. 2016;120(9): 093109. <https://doi.org/10.1063/1.4962199>

33. Savelyev M. S., Gerasimenko A. Y., Podgaetskii V. M., Tereshchenko S. A., Selishchev S. V., Tolbin A. Y. Conjugates of thermally stable phthalocyanine J-type dimers with single-walled carbon nanotubes for enhanced optical limiting applications. *Optics & Laser Technology*. 2019;117: 272–279. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.04.036>

34. Tong Q., Wang Y. H., Yu X. X., Wang B., Liang Z., Tang M., Wu A. S., Zhang H. J., Liang F., Xie Y. F. Nonlinear optical and multi-photon absorption properties in graphene–ZnO nanocomposites. *Nanotechnology*. 2018;29(16): 165706. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaac13>

35. Wang S., Dong Y., He C., Gao Y., Jia N., Chen Z., Song W. The role of sp²/sp³ hybrid carbon regulation in the nonlinear optical properties of graphene oxide materials. *RSC Advances*. 2017;7(84): 53643–53652. <https://doi.org/10.1039/C7RA10505C>

36. Li J., Zhang Z., Yi J., Miao L., Huang J., Zhang J., He Y., Huang B., Zhao C., Zou Y., Wen S. Broadband spatial self-phase modulation and ultrafast response of MXene Ti₃C₂T_x (T= O, OH or F). *Nanophotonics*. 2020;9(8): 2415–2424. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0469>

37. Stavrou M., Dalamaras I., Karampitsos N., Couris S. Determination of the nonlinear optical properties of single- and few-layered graphene dispersions under femtosecond laser excitation: electronic and

thermal origin contributions. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020;124(49): 27241–27249. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09959>

Информация об авторах

Василевский Павел Николаевич, аспирант, инженер института биомедицинских систем, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Зеленоград, Москва, Российская Федерация; м. н. с., Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: pavelvasilevs@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5733-8497>.

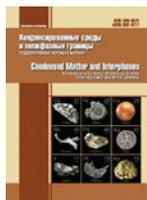
Савельев Михаил Сергеевич, к. ф.-м. н., доцент института биомедицинских систем, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Зеленоград, Москва, Российская Федерация; с. н. с., Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; с. н. с., Первый Московский государственный медицинский университет имени И. М. Сеченова, Москва, Российская Федерация; e-mail: savelyev@bms.zone. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1255-0686>.

Терещенко Сергей Андреевич, д. ф.-м. н., профессор института биомедицинских систем, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Зеленоград, Москва, Российская Федерация; с. н. с., Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: tsa@miee.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3163-5741>.

Селищев Сергей Васильевич, д. ф.-м. н., директор института биомедицинских систем, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Зеленоград, Москва, Российская Федерация; e-mail: selishchev@bms.zone. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5589-7068>.

Герасименко Александр Юрьевич, к. ф.-м. н., доцент института биомедицинских систем, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Зеленоград, Москва, Российская Федерация; с. н. с., Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; заведующий лабораторией биомедицинских нанотехнологий, Первый Московский государственный медицинский университет имени И. М. Сеченова, Москва, Российская Федерация; e-mail: gerasimenko@bms.zone. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6514-2411>.

Поступила в редакцию 12.08.2021; одобрена после рецензирования 15.09.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.956

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3669>

Формирование квазиравновесной доменной структуры кристаллов группы ТГС вблизи T_c

О. М. Голицына, С. Н. Дрождин 

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

Аннотация

В интервале температур $\Delta T \approx 321 \div 322$ К методом силовой микроскопии пьезоотклика исследована кинетика неравновесной доменной структуры кристаллов триглицинсульфата, как чистых, так и со специально введенными дефектами. Временное изменение доменной структуры, как набора областей со скалярным параметром порядка $P(r,t) = +1$ и -1 для противоположно поляризованных доменов, проанализировано по поведению пространственно-временной корреляционной функции $C(r,t) = \langle P(r,t)P(0,t) \rangle$. На разном удалении от точки Кюри T_c характеристическая длина L_c , как масштабная мера среднего размера домена, возрастает во времени по степенному закону $L_c(t) \sim (t-t_0)^\alpha$. Уменьшение показателя α при удалении от T_c может быть следствием перехода доменной структуры кристаллов ТГС из неконсервативного состояния в консервативное.

Ключевые слова: атомная силовая микроскопия пьезоотклика, триглицинсульфат, пространственно-временная корреляционная функция, характеристическая длина, временные зависимости, степенной закон

Для цитирования: Голицына О. М., Дрождин С. Н. Формирование квазиравновесной доменной структуры кристаллов группы ТГС вблизи T_c . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 507–517. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3669>

For citation: Golitsyna O. M., Drozhdin S. N. Formation of a quasi-equilibrium domain structure of crystals of the TGS group near T_c . *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 507–517. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3669>

 Дрождин Сергей Николаевич, e-mail: drozhdin@phys.vsu.ru

© Голицына О. М., Дрождин С. Н., 2021



1. Введение

Триглицинсульфат $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ – ТГС, его изомеры (триглицинселенат, триглицинфторбериллат), их дейтерированные аналоги, а также их модификации, легированные разнообразными примесями, являются одними из лучших материалов для пироэлектрических применений. Но не меньший интерес они представляют как удобные модельные объекты исследования структурных фазовых переходов [1–3], доменной структуры [4–14], влияния слабого магнитного поля на немагнитные сегнетоэлектрические материалы [15–18], проявления сегнетоэлектрических свойств в условиях ограниченной геометрии [19–22], и др.

Исследование любых физических свойств сегнетоэлектриков и, в частности, указанных кристаллов невозможно без детального анализа роли доменной структуры в поведении этих свойств, особенно вблизи T_c , где оно аномально. Поэтому в настоящей работе изучалась кинетика формирования доменной структуры (ДС) нескольких кристаллов группы ТГС при небольшом – не более 1 К – удалении от температуры фазового перехода T_c , при которой эта структура и возникает, являясь в начальные моменты времени существенно неравновесной. Выбор температурного интервала был продиктован еще и тем, что в этой критической области, достаточно близкой к точке фазового перехода, где еще могут быть заметны флуктуационные эффекты, а толщина доменных стенок может быть сопоставима с шириной доменов, подобные исследования практически не проводились. Ранее [7–10] исследовалось поведение ДС только номинально чистых кристаллов ТГС после их выдержки в параэлектрической фазе с последующим быстрым охлаждением в сегнетоэлектрическую фазу до температур, отстоящих от точки Кюри на $\Delta T_c > 2$ К. При температурах более близких к фазовому переходу формирование квазиравновесной ДС изучалось только в работах [6] и [11, 12] при ее визуализации, соответственно, методом нематических жидких кристаллов и методами атомной силовой микроскопии. Сведения о подобных исследованиях кристаллов ТГС с дефектами известного вида в литературе отсутствуют.

Задачами настоящей работы было выяснить:

1) согласуется ли поведение исследуемых кристаллов вблизи T_c с тем, которое установлено для кристаллов ТГС при значительном удалении от T_c [7–10]; 2) насколько это поведение со-

ответствует общим закономерностям процессов упорядочения различных двухфазных систем [23] после их перехода из неупорядоченной высокосимметричной фазы в упорядоченную низкосимметричную.

Получение объективных результатов при исследованиях кристаллов группы ТГС является непростой задачей, поскольку не только кристаллы, выращенные в разных условиях и имеющие разную постростовую биографию, но даже образцы из разных пирамид роста одного и того же кристалла имеют разные доменные структуры. Статические и динамические свойства доменной структуры кристаллов ТГС существенно зависят также от присутствия в них каких-либо дефектов [5]. А если примесь (как, например, L, α -аланин) входит в объем растущего кристалла неравномерно, то ДС может быть разной даже в пределах одной пирамиды роста [24]. Существенную роль играют также различия применяемых экспериментальных методик и условий проведения измерений.

Симметрия сегнетоэлектрической фазы кристалла ТГС проста (пространственная группа $P2_1$ моноклинной сингонии), но его 180° доменная структура разнообразна и геометрически сложна. В номинально чистых кристаллах ТГС могут наблюдаться пять типичных конфигураций антипараллельных доменов [25]. Четыре из них характерны для свежеразращенных кристаллов, а пятая, наиболее типичная полосчатая (ламеллообразная) доменная структура (тип E, согласно [25]), исследуемая в настоящей работе, возникает в состаренном кристалле ТГС после его отжига в параэлектрической фазе и последующего перевода в сегнетоэлектрическую фазу. При этом, в ламели могут быть инкорпорированы мелкие линзообразные домены противоположного знака, полностью или частично прорастающие вдоль полярного направления – тип A и тип B по классификации [25] (рис. 1).

После выдержки электрически свободного кристалла ТГС в параэлектрической фазе ($T > T_c = 322$ К) и последующего охлаждения в сегнетоэлектрическую фазу в нем возникает неравновесная ДС из множества очень мелких доменов. По энергетическим причинам [4] такая доменная структура с течением времени постепенно укрупняется [5]. Этот процесс можно изучать в рамках кинетики фазового упорядочения [23] – подхода, используемого для описания поведения различных систем, подвергнутых закалке (быстрому охлаждению) из однородной

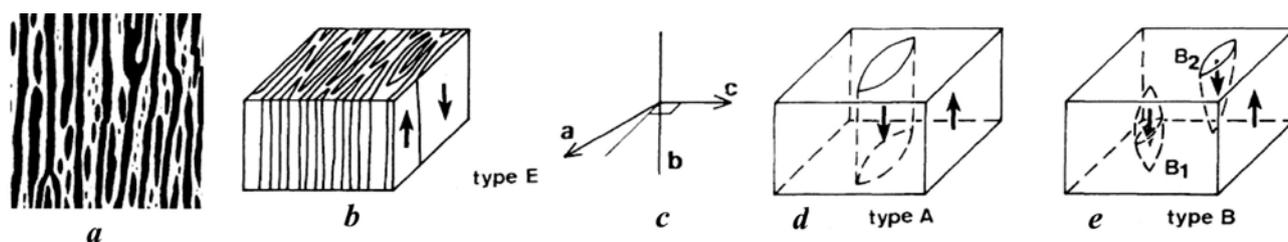


Рис. 1. Реальная ламелеобразная доменная структура кристалла ТГС – **a**; типы доменной структуры ТГС по классификации [25]: E – **b**, A – **d**, B – **e**; оси координат элементарной ячейки ТГС – **c**

фазы в фазу с нарушенной симметрией. Здесь 180° сегнетоэлектрическая ДС рассматривается как двухфазная система, описываемая скалярным параметром дальнего порядка $P(r,t)$ [26], принимающим значения «+1» и «-1» в антипараллельных доменах. Ее эволюцию при $T = \text{const}$ можно анализировать с помощью пространственно-временных корреляционных функций $C(r,t) = \langle P(r,t)P(0,t) \rangle$ [6–9].

В настоящей работе функции $C(r,t)$ рассчитывались для доменных картин, визуализированных методом силовой микроскопии пьезоотклика, в процессе эволюции ДС кристаллов ТГС в интервале температур $321 \text{ K} \leq T < T_c = 322 \text{ K}$. Основными вопросами были следующие: 1) временная зависимость и равновесное значение характеристической масштабной длины L_c среднего размера доменов; 2) особенности параметра порядка $P(r,t)$, определяющие вид зависимости $L_c(t)$; 3) масштабирование корреляционной функции; 4) влияние дефектов на количественные параметры эволюции доменной структуры.

2. Экспериментальная часть

Исследованы кристаллы чистого ТГС (условия выращивания кристалла и его свойства описаны в статьях [12, 27]), а также ТГС с примесными (L, α -аланин – LATГС, хром – ТГС-Cr, фосфор – ТГСФ) и радиационными (рентгеновское облучение – XR-ТГС) дефектами. Все легированные кристаллы выращивались при температурах ниже T_c . Кристалл LATГС был выращен из раствора с концентрацией в нем L, α -аланина 10 мол. %. Кристалл ТГС-Cr был выращен из раствора, содержащего 1 мол. % соли $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристалл ТГСФ выращивали из раствора смеси солей триглицинсульфата и триглицинфосфата, взятых в соотношении 1:1 [28]. Радиационные дефекты создавались облучением номинально чистого ТГС рентгеновскими лучами CuK_α (энергия кванта 30 кэВ, общая доза 240 кР). Большие концентрации примесей L, α -аланина и хрома, а также большие дозы рентгеновского излуче-

ния могут подавлять динамику доменов в ТГС, что было неприемлемо для целей данной работы. Поэтому из этих кристаллов были отобраны относительно «мягкие» образцы с диэлектрической проницаемостью в точке Кюри $\epsilon_{\text{max}} \geq 1 \cdot 10^3$ и внутренним полем смещения $E_b \leq 500 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, что позволило наблюдать у них эволюцию возникшей ДС.

Образцы исследуемых кристаллов представляли собой полярные b -сколы со средними размерами $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}$. Изображения доменов записывались в контактном режиме пьезоэлектрической силовой микроскопии (ПСМ) с помощью микроскопа Solver P47 Pro при приложении к кантилеверу NSG11/TiN (радиус кривизны иглы 35 нм, силовая постоянная $11.5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, резонансная частота 255 кГц) переменного электрического поля амплитудой 1 В и частотой 150 кГц. Измерения проводились на воздухе при постоянных параметрах (температура, влажность, давление) окружающей среды. Температура образца регулировалась с помощью самодельного контроллера, установленного на головке микроскопа. Образцы предварительно нагревали от $T_1 = 293$ до $T_2 = 333 \text{ K}$ и после выдержки в течение получаса при T_2 охлаждали со скоростью $1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ до $T_3 = 324 \text{ K}$. Далее скорость охлаждения уменьшали до $0.1 \pm 0.2 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ для минимизации времени, необходимого для стабилизации температуры наблюдения $T_{\text{об}}$ с точностью около $\pm 0.05 \text{ K}$. Каждое сканирование при фиксированной $T_{\text{об}}$ проводилось на одной и той же области поверхности образца. Запись изображений доменной структуры заканчивалась, когда боковое смещение доменных стенок не превышало величины погрешности измерения размера доменов (2 %). В наших измерениях охлаждение образцов в сегнетоэлектрическую фазу не было реальной закалкой, как, например, в [7], но, тем не менее, и фазовый переход, и начальное состояние кристаллов, очевидно, не были равновесными. Амплитудные ПСМ-изображения ДС преобразовывались в цифровой формат для дальнейших

вычислений в программе, специально скомпилированной в пакете «MATHCAD». Полученные изображения доменов, а также рассчитанные графики корреляционных функций $C(r, t)$ не подвергались какой-либо дополнительной обработке, целесообразность которой обсуждалась в [29].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2–4 представлены корреляционные функции $C(r)$ и соответствующие им изображения (50×50 мкм) доменов кристаллов ТГС, LATГС и XR-ТГС на начальной и конечной стадиях эволюции их доменных структур при двух температурах ниже T_c . Корреляционные функции были рассчитаны для направлений, близких к $[001]$ и $[100]$.

На рис. 5–7 для сравнения представлена аналогичная информация для кристаллов ТГС, ТГСФ и ТГС-Сг, но при удалении от точки фазового перехода $\Delta T_c = 4.0$ К, поскольку, как показано в [13, 14], эволюционная кинетика доменной структуры должна зависеть от глубины охлаждения в сегнетоэлектрическую фазу.

Исходные доменные структуры, особенно вблизи T_c – это ансамбли из множества небольших доменов неправильной формы, вытяну-

тых преимущественно в направлении, близком к $[100]$. В чистом ТГС доменная структура ламелеобразная, а в легированных и облученном кристаллах она более сложная, с сильнее изрезанными границами доменов. Со временем доменные структуры всех исследуемых кристаллов укрупняются, но их основные топографические особенности сохраняются, и вопрос заключается в том, насколько они статистически подобны исходным? Укрупнение доменов во всех исследованных кристаллах включает: 1) исчезновение мелких доменов, находящихся внутри больших доменов противоположного знака; 2) сжатие и исчезновение выступов вдоль направления $\sim [100]$; 3) сжатие больших доменов в продольном ($\sim [100]$) направлении. В результате домены расширяются в боковом ($\sim [001]$) направлении, а их границы становятся менее искривленными. Эти особенности эволюции доменной структуры чистого ТГС, отмечавшиеся ранее в [8–10], более заметны при удалении от T_c , где домены крупнее. В кристаллах с дефектами (особенно с радиационными) указанные закономерности выражены менее отчетливо, поскольку дефекты, закрепляют доменные стенки и затрудняют их «самопроизвольное» движение.

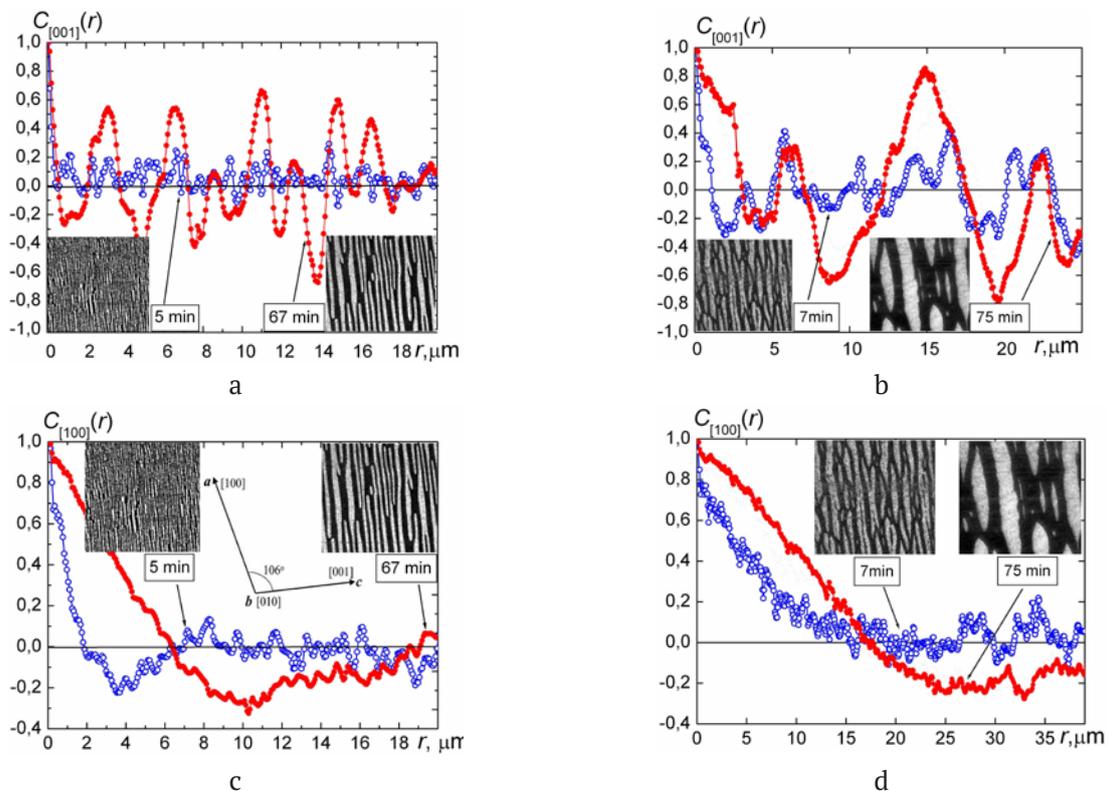


Рис. 2. Корреляционные функции $C(r)$ и соответствующие доменные изображения для чистого кристалла ТГС при $\Delta T_c = 0.1$ К (а, с) и $\Delta T_c = 1.0$ К (б, д) для двух моментов времени после фазового перехода и для направлений $[001]$ (а, б) и $[100]$ (с, д)

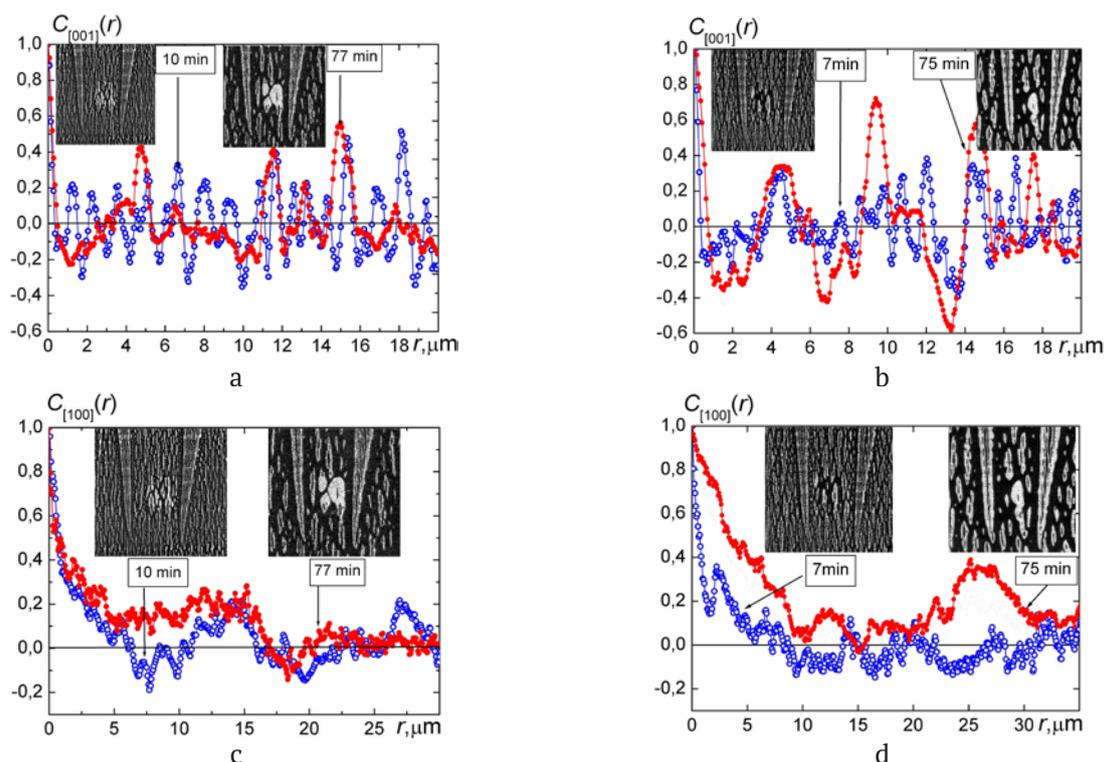


Рис. 3. Корреляционные функции $C(r)$ и соответствующие доменные изображения для кристалла LATTC при $\Delta T_c = 0.3$ К (а, с) и $\Delta T_c = 0.8$ К (b, d) для двух моментов времени после фазового перехода и для направлений [001] (а, b) и [100] (с, d)

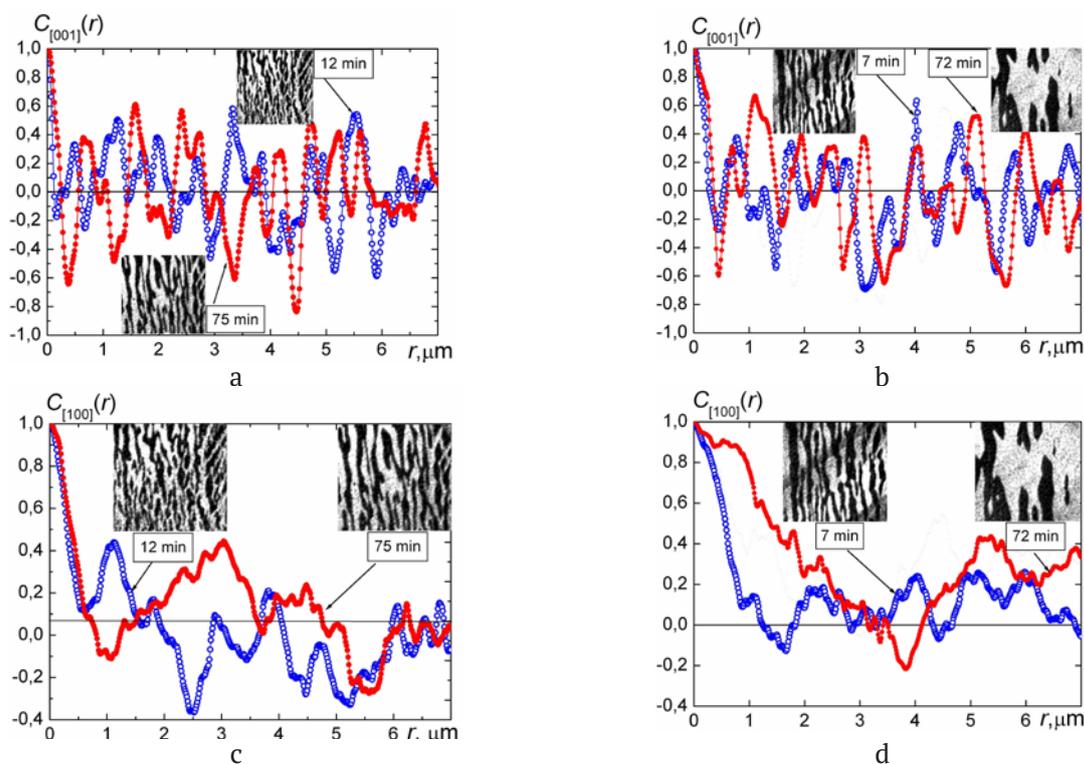


Рис. 4. Корреляционные функции $C(r)$ и соответствующие доменные изображения для кристалла XR-TTC при $\Delta T_c = 0.3$ К (а, с) и $\Delta T_c = 0.8$ К (b, d) для двух моментов времени после фазового перехода и для направлений [001] (а, b) и [100] (с, d)

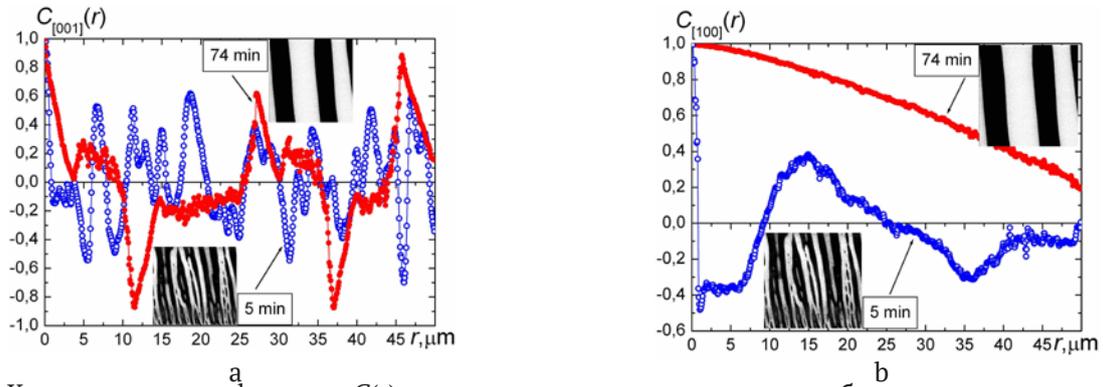


Рис. 5. Корреляционные функции $C(r)$ и соответствующие доменные изображения для кристалла ТГС при $\Delta T_c = 4.0$ К для двух моментов времени после фазового перехода и для направлений [001] (а) и [100] (б)

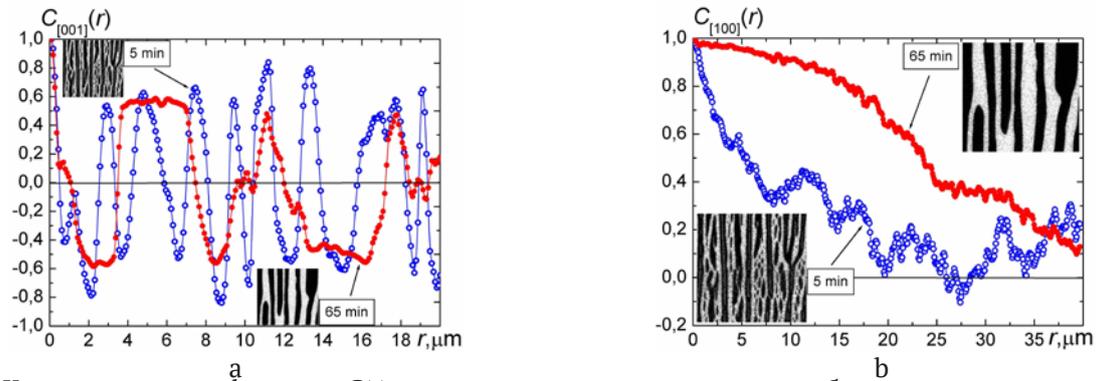


Рис. 6. Корреляционные функции $C(r)$ и соответствующие доменные изображения для кристалла ТГСФ при $\Delta T_c = 4.0$ К для двух моментов времени после фазового перехода и для направлений [001] (а) и [100] (б)

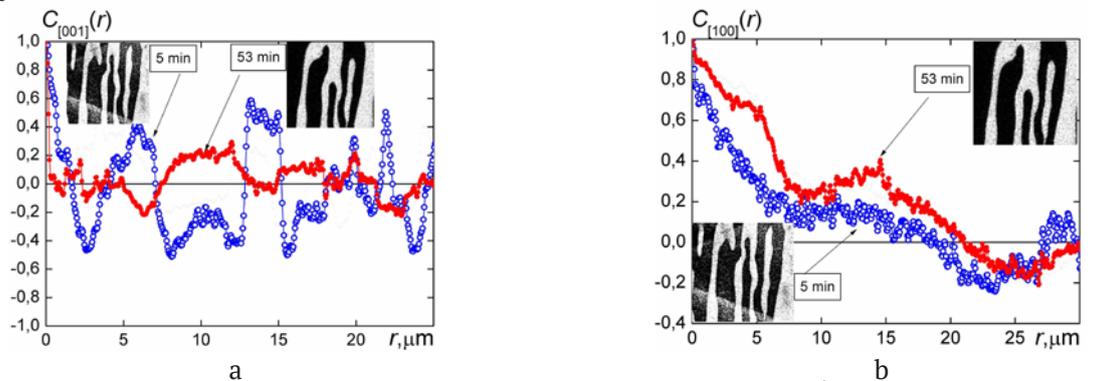


Рис. 7. Корреляционные функции $C(r)$ и соответствующие доменные изображения для кристалла ТГС-Сг при $\Delta T_c = 4.0$ К для двух моментов времени после фазового перехода и для направлений [001] (а) и [100] (б)

Механизм наблюдаемого временного изменения доменов формально объясняется действием сил электрического поля, эквивалентных силам поверхностного натяжения, величина которых определяется в нашем случае кривизной доменных стенок [23, 30]. Релаксационная кинетика уже существующей ДС реализуется путем движения доменных стенок за счет пристеночного зародышеобразования и последующего двумерного роста зародышей, размеры которых больше критического [31]. Начальное зародышеобразование, приводящее к появлению новых доменов, скорее всего, незначительно в отсут-

ствие внешнего электрического поля. Однако, любое смещение доменной стенки, приводящее к локальному переключению поляризации, должно быть вызвано действием локального электрического поля \vec{E}_{loc} , которое в общем случае является суммой внешнего электрического поля \vec{E}_{ext} , деполаризующего поля \vec{E}_{dep} и экранирующего поля \vec{E}_{scr} : $\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_{dep} + \vec{E}_{scr}$ [31], а в отсутствие внешнего поля: $\vec{E}_{loc} = \vec{E}_{dep} + \vec{E}_{scr}$. Деполаризующее поле \vec{E}_{dep} представляет собой поле связанных зарядов спонтанной поляризации, а поле \vec{E}_{scr} создается в результате либо внешнего, либо внутреннего (объемного) экранирования. Внеш-

нее экранирующее поле возникает в результате адсорбции заряженных частиц на поверхности сегнетоэлектрического кристалла и их перераспределения во внешней среде. Объемное экранирование является результатом перераспределения носителей заряда в объеме сегнетоэлектрика и переориентации дипольных дефектов. Деполяризующее поле может быть полностью компенсировано только объемным экранированием, задержка которого является причиной скачкообразного движения доменных стенок [31, 32]. Для реального сегнетоэлектрика в условиях реального эксперимента нет оснований полагать, что локальные поля в соседних доменах одинаковы, и можно предположить, что именно их различие запускает процессы движения доменных границ, т. е. пристеночное переключение поляризации. Дефекты, которые закрепляют доменные стенки, во-первых, вызывают немонотонность их смещений и, во-вторых, определяют, наряду с температурой [13, 14], среднюю скорость их движения, приводя к сокращению длительности процесса изменения доменной структуры сегнетоэлектрика.

Трансформацию во времени полученных изображений доменной структуры, отражающую в определенной степени ее эволюцию к равновесию, можно рассматривать как переход системы из неупорядоченного в упорядоченное состояние и анализировать с помощью пространственно-временной корреляционной функции $C(r, t) = \langle P(r, t)P(0, t) \rangle$ [7–9, 23], как среднего произведения значений «скалярного параметра порядка» $P(r) = \pm 1$ (где +1 и –1 отвечают, соответственно, спонтанной поляризации $+P_s$ и $-P_s$) для двух фрагментов изображения, сдвинутых на r друг относительно друга. Одновременная функция $C(r, t = \text{const})$ показывает степень сходства между этими фрагментами в данный момент времени. Сходство одного и того же фрагмента, взятого в разные моменты времени, также может быть обнаружено с помощью корреляционной функции. Таким образом, можно исследовать как пространственные, так и временные корреляции ДС в процессе ее эволюции.

Зависимости функции $C(r, t)$ от r , представленные на рис. 2а,б–4а,б и 5а–7а, как для начального, так и для конечного этапов записи доменных изображений, указывают на квазипериодичность доменных конфигураций вдоль направления $\sim[001]$. Что касается направления $\sim[100]$ (рис. 2с,д – 4с,д и 5б – 7б), то отчетливые осцилляции кривых $[C(r)]_{[100]}$ имеют место в

основном вблизи T_c , а также на начальном этапе эволюции, когда имеется достаточное количество доменов, размеры которых в этом направлении не превышают размера сканируемой области. Абсолютные значения корреляционной функции показывают, что в процессе эволюции пространственная корреляция доменных конфигураций увеличивается со временем, а также при удалении от T_c в сторону более низких температур. В кристаллах с дефектами, у которых доменные стенки менее подвижны, абсолютные значения $C(r, t)$ и, как следствие, пространственная корреляция доменных структур существенно не меняются ни во времени, ни по температуре.

Ранее [12] нами для диапазона температур $321 \text{ K} \leq T < T_c = 322 \text{ K}$ были найдены непосредственно из доменных изображений временные зависимости некоторых параметров доменной структуры чистого кристалла ТГС в процессе ее эволюции после возникновения при фазовом переходе. В частности, было показано, что средние линейные размеры доменов в направлениях $[001]$ и $\sim[100]$ подчиняются степенному закону $\langle w \rangle \sim t^\alpha$, где показатель степени α изменяется с температурой в пределах от 0.45 до 0.93. В настоящей работе для всех исследованных кристаллов ТГС были получены временные зависимости (рис. 8а–д) характеристической масштабной длины $L_c(t)$ – расстояния, на котором абсолютное значение корреляционной функции $C(r = L_c, t) = 0.5$. Оказалось, что эти зависимости также подчиняются степенному закону $L_c(t) \sim (t - t_0)^\alpha$, известному [23] для различных термодинамических систем, претерпевающих фазовое упорядочение. Полученные здесь значения показателя α хорошо согласуются с данными [12].

Для номинально чистого ТГС показатель $\alpha \approx 0.5$ на удалении от T_c на 0.3–0.5 К (на рис. 9 эта область выделена пунктирным овалом) показывая, что в данных условиях кристалл ведет себя как система с неконсервативным макроскопическим параметром порядка [23]. Этот результат хорошо согласуется с выводом работы [13], где в рамках теории Гинзбурга–Ландау показано, что вблизи критической точки эволюция неравновесной 180° -й доменной структуры к термодинамическому равновесию происходит таким образом, что радиус корреляции и, следовательно, размеры доменов сегнетоэлектрика растут по закону: $\sim t^{0.5}$.

Вблизи точки Кюри ($\Delta T_c \approx 0.1$ – 0.2 K) показатель α для ТГС близок к 1 и такие же значения $\alpha \approx 1$ демонстрируют кристаллы LATTC и XR-ТГС,

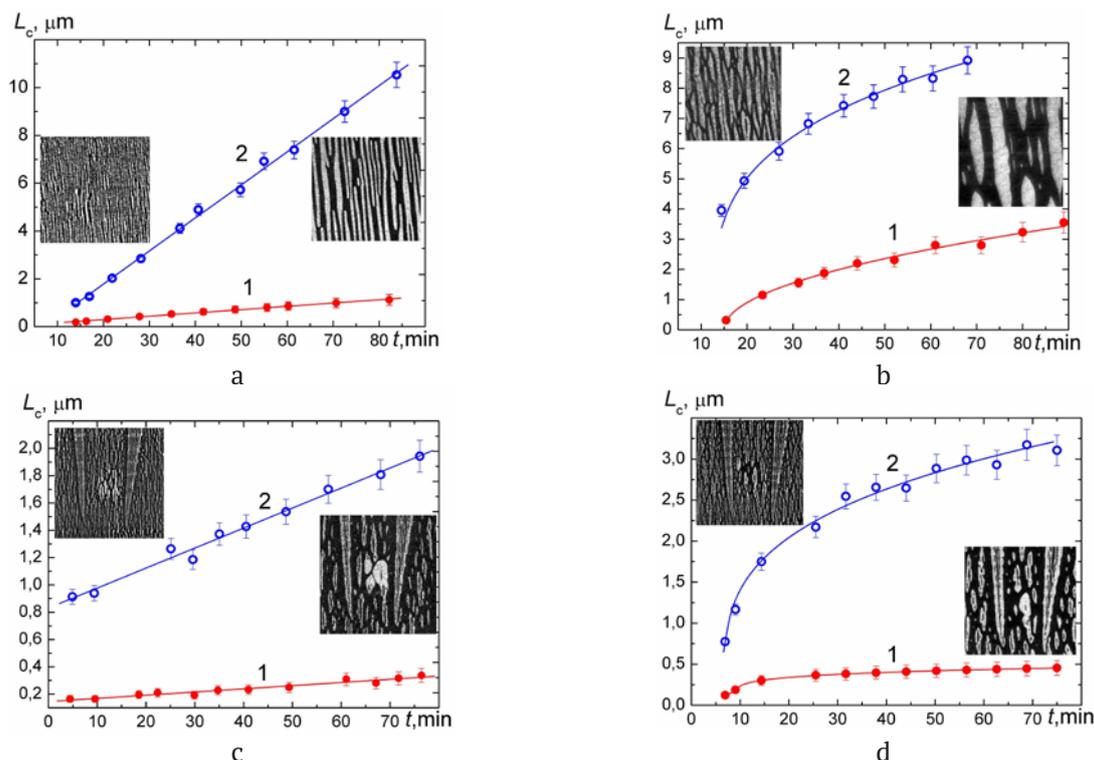


Рис. 8. Зависимости характеристической длины L_c от времени для чистого ТГС: $\Delta T_c = 0.1$ К (а); $\Delta T_c = 1.0$ К (b) и для LATGS: $\Delta T_c = 0.3$ К (с); $\Delta T_c = 0.6$ К (d). Кривые 1 - [001], кривые 2 - [100]

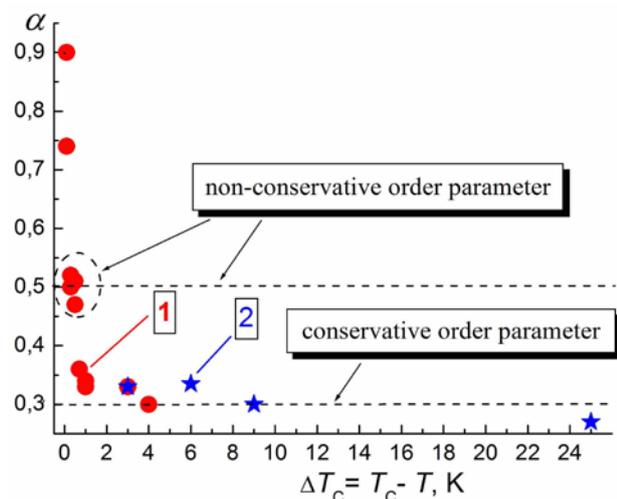


Рис. 9. Значения показателя α в зависимости $L_c(t) \sim (t - t_0)^\alpha$ на разном удалении от T_c : по данным настоящей работы – 1, по данным работ [8, 9] – 2

но в интервале $\Delta T_c \approx 0.3$ К. Причина такого сильного расхождения между экспериментальным и модельным поведением α [8, 9, 23] может быть связана с тем, что в непосредственной близости от точки перехода объемы компонентов полярной среды – самих доменов и разделяющих их областей, интерпретируемых как доменные стенки, – близки по размеру [6, 11, 35], и между двумя фазами системы (доменами разных зна-

ков) нет резких границ, чье существование является обязательным элементом модельного подхода [23]. Можно предположить, что кинетика не только укрупнения доменных структур исследуемых кристаллов, но, вероятно, и других двухфазных систем в непосредственной близости от точки фазового перехода не описывается существующими теоретическими моделями [23] и требует дополнительных исследований.

Значения α уменьшаются при понижении температуры: для LATGS при $\Delta T_c = 0.5$ К и для ХРТГС при $\Delta T_c = 0.6$ К они близки к значению 0.33, что характерно для эволюции систем с консервативным параметром порядка [23]. Для чистого ТГС α уменьшается медленнее, и его «консервативное» значение $\alpha \approx 0.3$ по нашим оценкам может быть достигнуто при $\Delta T_c \sim 2-3$ К, что, впрочем, должно зависеть от качества – степени дефектности кристалла.

На рис. 9 приведена температурная зависимость показателя степени α , полученная для номинально чистого ТГС в настоящей работе, а также его значения по данным работ [8, 9]. Совокупность всех этих данных, как видно из рисунка, хорошо укладывается на одну кривую, что, вероятно, указывает на объективность полученных результатов. В кристаллах с дефектами

(LATГС, XR-ТГС, ТГСФ, ТГС-Cr) на большем расстоянии от T_c ($\Delta T_c = 3$ ч 4 К) показатель степени α стремится к значению 0.2, что характерно для спинодального распада неоднородных структур с дефектами при [17].

Теоретические и экспериментальные исследования фазового упорядочения в различных системах дают основание описывать развитие доменной структуры в рамках гипотезы скейлинга [8, 23]. Суть такого подхода заключается в том, что доменная структура (в статистическом смысле) не зависит от времени, когда все длины масштабируются с использованием характеристической длины $L_c(t)$. Было показано [23], что скейлинговые свойства кинетики роста возникших фаз зависят только от пространственной размерности системы и одинаковы для систем, как содержащих дефекты, так и для бездефектных. В настоящей работе скейлинговые формы корреляционных функций $C(r, t) = f(r/L_c(t))$ были протестированы для всех исследуемых кристаллов вблизи точки фазового перехода. Примеры функций $C(r, t) = f(r/L_c(t))$ представлены на рис. 10.

Видно, что масштабированные корреляционные функции для разных моментов времени на начальном участке $0 \leq r/L_c \leq 2$ графика линейно убывают по закону $f(r/L_c(t)) = 1 - k(r/L_c)$ с коэффициентами $k = 0.54$ для ТГС и $k = 0.57$ для LATГС, близкими к значению $1/2$, где 2 – размерность системы, а затем начинают постепенно рассеиваться. Такое поведение интерпретируется как закон Порода [8, 23], который характерен для поля, как консервативных, так и неконсервативных скалярных параметров порядка.

4. Заключение

В результате изучения процессов формирования квазиравновесной доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов группы ТГС в

интервале температур шириной $\Delta T_c = 1$ К можно сделать следующие выводы.

1. В процессе эволюции пространственная корреляция доменных конфигураций увеличивается со временем, а также при удалении от T_c в сторону более низких температур. В кристаллах с дефектами, в которых доменные стенки менее подвижны, абсолютные значения $C(r, t)$ и, следовательно, пространственная корреляция доменных структур существенно не меняются ни со временем, ни с температурой.

2. Характеристическая длина $L_c(t)$ увеличивается со временем по степенному закону с показателем, аналогичным для всех исследованных кристаллов. Уменьшение абсолютных значений показателя при удалении от точки Кюри в изученном интервале температур может являться следствием перехода доменной структуры кристаллов ТГС в процессе ее эволюции из неконсервативного состояния в консервативное [34].

3. Корреляционные функции доменных конфигураций исследованных кристаллов $C(r, t) = f(r/L_c(t)) \equiv f(x)$ имеют скейлинговую форму $f(x) = 1 - 0.5x$, являющуюся универсальной для кинетики упорядочения двухфазных систем со скалярным параметром порядка и вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.

4. Спонтанная (не вызванная внешним полем воздействием) эволюция доменной структуры кристаллов группы ТГС подчиняется общим законам кинетики упорядочения двухфазных систем разной природы не только вдали от точки фазового перехода, но и вблизи нее, что подтверждается при этих температурах степенными зависимостями от времени характерных размеров областей двух противоположно поляризованных фаз (доменов) и скейлинговым поведением доменной структуры.

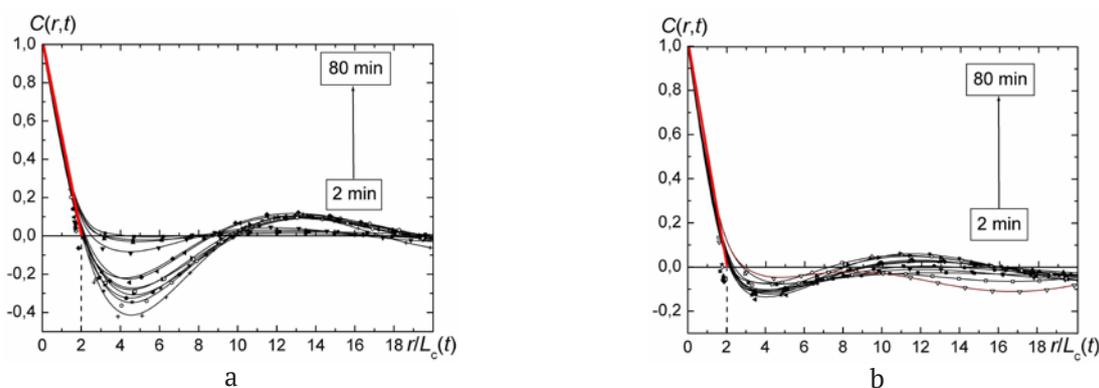


Рис. 10. Зависимости $C(r, t) = f(r/L_c(t))$ на временном интервале 2÷80 мин при $\Delta T_c = 0.1$ К: кристалл ТГС, направление [001] (а); кристалл LATГС, направление [001] (б)

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. Choudhury R. R., Chitra R., Ramanadham M., Effect of isotope substitution and pressure on the phase transition in triglycine sulphate. *Physica B: Condensed Matter*. 2005;36691-4): 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.05.034>
2. Bdikin I. K., Wojtas M., Kiselev D., Isakov D., Kholkin A. L. Ferroelectric-paraelectric phase transition in triglycine sulphate via piezoresponse force microscopy. *Ferroelectrics*. 2012;426(1): 215–222. <https://doi.org/10.1080/00150193.2012.671742>
3. Hudspeth J. M., Goossens D. J., Wellbery T. R., Gutmann M. J., Diffuse scattering and the mechanism for the phase transition in triglycine sulphate. *Journal of Materials Science*. 2013;48(19): 6605–6612. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7457-8>
4. Sidorkin A. S., *Domain structure in ferroelectrics and related materials*. Cambridge International Science Publishing; 2006. 240 p.
5. Tagantsev A. K., Cross L. E., Fousek J. *Domains in ferroic crystals and thin films*. New York: Springer; 2010. 830 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1417-0>
6. Nakatani N., Ferroelectric domain structure in TGS just below the Curie point after heat treatment. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1985;24(Part 2, No. 7): L528–L530. <https://doi.org/10.1143/JJAP.24.L528>
7. Tomita N., Orihara H., Ishibashi Y. Ferroelectric domain pattern evolution in quenched triglycine sulphate. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1989;58(4): 1190–1196. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.58.1190>
8. Likodimos V., Labardi V., Allegrini M. Kinetics of ferroelectric domains investigated by scanning force microscopy. *Physical Review B*. 2000;61(21): 14440–14447. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14440>
9. Likodimos V., Labardi M., Orlik X. K., Pardi L., Allegrini M., Thermally activated ferroelectric domain growth due to random defects. *Physical Review B*. 2001;63(6): 064104–064107. <https://doi.org/10.1103/physrevb.63.064104>
10. Shin S., Baek J., Hong J. W., Khim Z. G. Deterministic domain formation observed in ferroelectrics by electrostatic force microscopy. *Journal of Applied Physics*. 2004;96(8): 4372–4377. <https://doi.org/10.1063/1.1781760>
11. Tolstikhina A. L., Gainutdinov R. V., Belugin N. V., Lashkova A. K., Kalinin A. S., Atepaliikhin V. V., ..., Bykov V. A. Study of the quasi – periodic one dimensional domain structure near T_C of TGS crystal by PFM and hybrid PFM methods. *Physica B: Condensed Matter*. 2018;550: 332–339. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.025>
12. Golitsyna O. M., Drozhdin S. N., Grechkina M. N. Evolution of the domain structure of triglycine sulphate single crystal in the vicinity of phase transition. *Ferroelectrics*. 2017;506(1): 127–135. <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1282286>
13. Mazur O. Yu., Stefanovich L. I., Yurchenko V. M. Influence of quenching conditions on the kinetics of formation of a domain structure of ferroelectrics. *Physics of the Solid State*, 2015;57(3): 576–580. <https://doi.org/10.1134/S1063783415030142>
14. Mazur O. U., Stefanovich L. I. Effect of the degree of overcooling on relaxation of the domain structure of triglycine sulphate. *Physics of the Solid State*. 2019;61(8): 1420–1424. <https://doi.org/10.1134/S1063783419080183>
15. Якушкин Е. Д. Диэлектрический отклик одноосного сегнетоэлектрика в магнитном поле. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2014;99(7-8): 483–487. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21689167>
16. Ivanova E. S., Romyantsev I. D., Petrzhik E. A., Change in dielectric properties of triglycine sulfate in a constant magnetic field. *Physics of the Solid State*. 2016;58(1): 127–133. <https://doi.org/10.1134/S1063783416010157>
17. Гайнутдинов Р. В., Иванова Е. С., Петржи́к Е. А., Дашкова А. К., Волк Т. Р. Эффекты магнитной памяти в сегнетоэлектрических кристаллах триглицинсульфата. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2017;106(1-2): 84–89. <https://doi.org/10.7868/s0370274x17140065>
18. Golitsyna O. M., Drozhdin S. N. Influence of a static magnetic field on the dielectric properties of triglycine sulfate. *Ferroelectrics*. 2020;567(1): 244–263. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1791610>
19. Барышников С. В., Чарная Е. В., Шацкая Ю. А., Милинский А. Ю., Самойлович М. И., Michel D., Tien C. Влияние ограниченной геометрии на линейные и нелинейные диэлектрические свойства триглицинсульфата вблизи фазового перехода. *Физика твердого тела*. 2011;53(6): 1146–1149. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20322077>
20. Голицына О. М., Дрождин С. Н., Нечаев В. Н., Висковатых А. В., Кашкаров В. М., Гриднев А. Е., Чернышев В. В. Диэлектрические свойства пористых оксидов алюминия и кремния с включениями триглицинсульфата и его модифицированных аналогов. *Физика твердого тела*. 2013;55(3): 479–

484. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20322775>

21. Голицына О. М., Дрождин С. Н., Кашкаров В. М., Чулакова В. О. Диэлектрические свойства пористого кремния с включениями триглицинсульфата. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015;17(2): 153–159. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23816615>

22. Mai B. D., Nguyen H. T., Ta D. H., Sidorkin A. S., Milovidova S. D. Preparation and dielectric properties of a mixed ferroelectric composite from nanoparticles of cellulose and triglycine sulfate. *Ferroelectrics*. 2019;543(1): 175–183. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1592431>

23. Bray A. J., Theory of phase-ordering kinetics. *Advances in Physics*. 1994;43: 357–459. <https://doi.org/10.1080/00018739400101505>

24. Dontzova L. I., Tikhomirova N. A., Shuvalov L. A. Investigation of domain structure and switching processes in ferroelectrics by the liquid crystal method. *Ferroelectrics*. 1989;97(1): 87–124. <https://doi.org/10.1080/00150198908018085>

25. Takahashi K., Takagi M. Topographic study on domain boundaries in TGS. I. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1978;44(4): 1266–1274. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.44.1266>

26. Mitsui T., Tatsuzaki I., Nakamura E. *An introduction to the physics of ferroelectrics*. London: Gordon and Breach; 1976. 443 p.

27. Голицына О. М., Гречкина М. В., Дрождин С. Н., Чулакова В. О. временные зависимости параметров доменной структуры кристалла ТГС вблизи температуры фазового перехода. *Конденсированные среды и межфазные границы* 2016;18(4): 494–504. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27474850>

28. Drozhdin S. N., Golitsyna O. M., Nikishina A. I., Kostsov A. M. Pyroelectric and dielectric properties of triglycine sulphate with an impurity of phosphorus (TGSP). *Ferroelectrics*. 2008;373(1): 93–98. <https://doi.org/10.1080/00150190802408804>

29. Golitsyna O. M., Drozhdin S. N., Korobova A. D., Lesnikova V. O. Analysis of model and real 1800 domain pictures by means of space-time correlation functions. *OAJ Materials and Devices*. 2019;4(1): 1506.

30. Tikhomirova N. A., Pikin S. A., Shuvalov L. A., Dontsova L. I., et al., Visualization of static and the dynamics of domain structure in triglycine sulfate by

liquid crystals, *Ferroelectrics*. 1980;29(1): 145–156. <https://doi.org/10.1080/00150198008008470>

31. Shur V. Ya., Correlated nucleation and self-organized kinetics of ferroelectric domains. In: *Nucleation Theory and Applications*. J.W.P. Schmelzer (ed.). Wiley-VCH Verlag; 2005. pp. 178–214. <https://doi.org/10.1002/3527604790.ch6>

32. Dolbilov M. A., Shur V. Y., Shishkina E. V., Angudovich E. S., Ushakov A. D., Baldi P., de Micheli M. P. Formation of nanodomain structure in front of the moving domain wall in lithium niobate single crystal modified by proton exchange. *Ferroelectrics*. 2013;442(1): 82–91. <https://doi.org/10.1080/10584587.2013.776408>

33. Василевская Т. Н., Андреев Н. С. Экспериментальное исследование начальных стадий спинального распада в модельных натриево-силикатных стеклах методом рентгеновского малоуглового рассеяния. *Физика твердого тела*. 2011;53(11): 2138–2148. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20322237>

34. Голицына О. М., Дрождин С. Н., Лесникова В. О. Влияние примеси L,α –аланина на спонтанную эволюцию доменной структуры триглицинсульфата вблизи точки Кюри. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(4): 564–573. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/630>

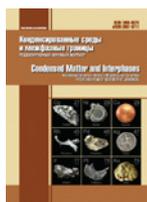
35. Novik V. K., Lotonov A. M., GavriloVA N. D. Dielectric loss as an indication of the kinetics of the ferroelectric phase transition. *Physics of the Solid State*. 2009;51: 1414–1419. <https://doi.org/10.1134/s1063783409070221>

Информация об авторах

Голицына Ольга Михайловна, к. ф.-м. н., доцент, Воронежский государственный университет; Воронеж, Российская Федерация; e-mail: golitsynaom@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0821-1382>.

Дрождин Сергей Николаевич, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: drozhdin@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8157-365X>.

Поступила в редакцию 22.09.2021; одобрена после рецензирования 15.10.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК: 541.13:544.726

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3670>

Электродиализ раствора сульфата натрия с экспериментальными бентонит-модифицированными биполярными мембранами

О. А. Козадерова¹, К. Б. Ким^{1✉}, П. Е. Белоусов², А. В. Тимкова¹, С. И. Нифталиев¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр. Революции, 19, Воронеж 394036, Российская Федерация

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
пер. Старомонетный, 35, Москва 119017, Российская Федерация

Аннотация

Целью настоящей работы является исследование характеристик электролиза раствора сульфата натрия с экспериментальными биполярными мембранами на основе анионообменной мембраны МА-41 и жидкого сульфокатионообменника, модифицированного бентонитовыми глинами. Осуществлена конверсия сульфата натрия в процессе электролиза с биполярными мембранами, полученными путем нанесения на анионообменную мембрану МА-41 жидкого сульфокатионообменника, содержащего частицы бентонитовой глины.

Для повышения производительности мембран по водородным и гидроксильным ионам проведены органоимодификации бентонита алкилдиметилбензиламмония хлоридом и стеариновой кислотой при различных концентрациях. Биполярная мембрана с добавлением бентонита, модифицированного алкилдиметилбензиламмония хлоридом (2 % масс.), показала более высокую производительность по H^+ -ионам. Биполярная мембрана, в катионообменный слой которой добавлен бентонит, модифицированный стеариновой кислотой (3 % масс.), наиболее эффективна для получения потока OH^- -ионов. Показано, что при совместном использовании алкилдиметилбензиламмония хлорида (2 % масс.) и стеариновой кислоты (3 % масс.) для модификации бентонита, можно добиться повышения производительности биполярной мембраны при конверсии сульфата натрия, как по кислоте, так и по щелочи.

Ключевые слова: электролиз, биполярная мембрана, модифицирование, бентонит, органобентонит, сульфат натрия, кислота, щелочь

Благодарности: работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-685.2021.1.3)

Для цитирования: Козадерова О. А., Ким К. Б., Белоусов П. Е., Тимкова А. В., Нифталиев С. И. Электролиз раствора сульфата натрия с экспериментальными бентонит-модифицированными биполярными мембранами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 518–528. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3670>

For citation: O. A. Kozaderova, K. B. Kim, P. E. Belousov, A. V. Timkova, S. I. Niftaliev Electrodialysis of a sodium sulphate solution with experimental bentonite-modified bipolar membranes. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021; 23 (4): 518–528. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3670>

✉ Ким Ксения Борисовна, e-mail: kmkseniya@yandex.ru

© Козадерова О. А., Ким К. Б., Белоусов П. Е., Тимкова А. В., Нифталиев С. И. 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Эффективность процесса электродиализа, используемого для конверсии солевых растворов, во многом зависит от свойств применяемых мембран [1]. Существующие коммерческие ионообменные мембраны не всегда могут удовлетворять потребностям промышленности и науки. Достижения в мембранной технологии, особенно в области новых материалов, могут сделать электродиализ еще более конкурентоспособным по сравнению с традиционными энергоемкими, экологически небезопасными и дорогостоящими процессами.

Анализ литературы показал, что актуальными являются исследования по улучшению ионообменных мембран: изменение типа функциональных групп, выбор различных полимерных матриц, смешение полимеров, изменение плотности сшивки, добавление неорганических и органических наполнителей, модифицирование поверхности мембран, введение каталитических добавок [2–11]. Известно, что введение в биполярную область ионообменной мембраны различных наночастиц приводит к увеличению скорости диссоциации молекул воды [12–21], следовательно, к повышению производительности и эффективности работы мембран.

Для модифицирования мембран также применяются относительно недорогие и доступные глинистые материалы, обладающие заряженной структурой. Изучено применение глин для мембран из поливинилиденфторида (ПВДФ) [22–32]. Так, добавление клоазита и палыгорсита улучшает механические свойства таких мембран, повышают их устойчивость к поверхностному истиранию. Разработаны модифицированные монтмориллонитом (ММТ) ПВДФ-мембраны, отличающиеся более высокой степенью селективности при фильтрации красителей [33].

Повышение эффективности процесса ультрафильтрации сточных вод молочной промышленности достигается благодаря включению в матрицу полимерных мембран бентонита [34]. С целью повышения термоустойчивости мембран поверхность частиц бентонита предложено модифицировать N-изопропилакриламидом [35]. При ультрафильтрации растворов, содержащих гуминовую кислоту [36], модифицированная бентонитовая глина значительно улучшает гидрофильность, пористость и водопоглощение мембран. Полученные таким образом композиты могут быть использованы для удаления ионов тяжелых металлов.

Для модифицирования мембран типа Nafion предложено применение монтмориллонита [37]. Улучшить совместимость неорганической глины и органического полимера возможно модифицированием поверхности наноглины ионным, ковалентным и плазменным методами [38–39]. Однако добавление глины в полимер снижает его протонную проводимость [40]. Избежать этого можно при добавлении силанового агента [41], прививкой сульфогрупп в силикатный слой или путем органической модификации глины [42–43]. Процесс органомодификации заключается во внедрении органических молекул, обычно алкиламмониевых солей, в межслоевое пространство монтмориллонита. Положительно заряженные органические молекулы замещают катионы натрия, магния и кальция и становятся своеобразным буфером между минеральным веществом и полимером, позволяя создать однородную систему (рис. 1) [44].

Мембраны, содержащие монтмориллонит с привитыми группами органических сульфоновых кислот, показали лучшие характеристики по сравнению с мембранной, изготовленной из немодифицированного монтмориллонита, и исходной Nafion [45]. Доказана высокая эффек-

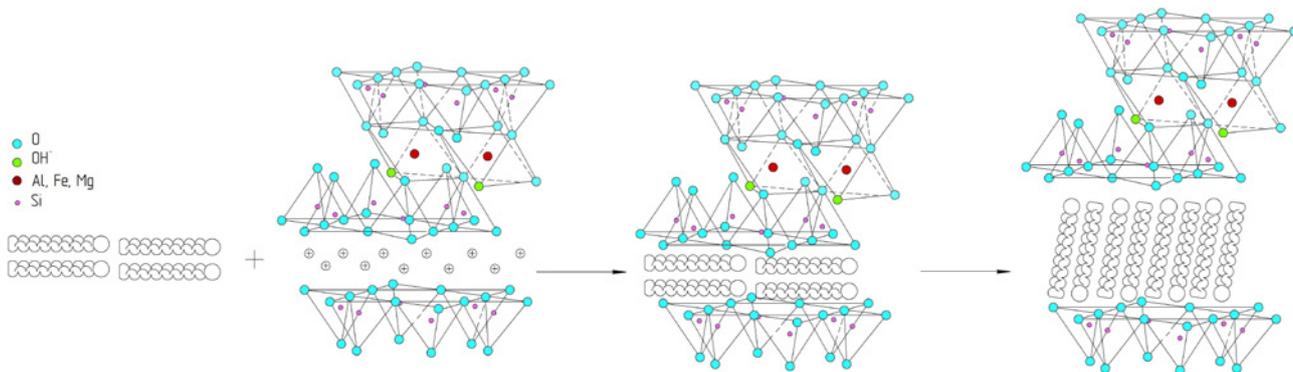


Рис. 1. Схема органомодификации монтмориллонита [44]

тивность монтмориллонита, модифицированного метилалкилбис(2-гидроксиэтил) аммоний хлоридом (Cloisite 30B), при его добавлении 0.5 % мас. к матрице полимера [46]. Подтверждена эффективность Cloisite-15A – монтмориллонита, модифицированного четвертичной аммониевой солью, в обратноосмотических мембранах [47]. Установлено, что добавление органоглины Cloisite-15A значительно улучшает как водопроницаемость, так и проницаемость мембраны для солевого раствора на 60.5 и 44.3 % соответственно [48].

Показана [49] эффективность электродиализа растворов солей цинка на новых синтезированных полимерных мембранах на основе полиэфирсульфона (ПЭС) и органомодифицированного ММТ. Для электродиализа использованы мембраны, полученные методом литья из раствора с добавлением частиц наноглины клоазита в матрицу ПВХ, характеризующиеся более низкой проницаемостью и потоком для двухвалентных ионов по сравнению с одновалентными, что может быть использовано для их селективного разделения [50].

Гетерогенные катионообменные мембраны на основе полиэфирсульфона и катионообменной смолы, модифицированные ОН-ММТ и HSO₃-ММТ, отличаются более равномерным распределением ионообменной смолы в полимерной матрице, лучшими характеристиками мембраны: меньшим поверхностным сопротивлением, высокими проницаемостью и способностью переноса ионов во время электродиализа [51].

Глинистые материалы могут успешно использоваться для модифицирования биполярных мембран [52], так как входящие в их состав силикаты и гидроксид-ионы являются катализаторами диссоциации молекул воды.

Целью настоящей работы является исследование характеристик электродиализа раствора сульфата натрия с экспериментальными биполярными мембранами на основе анионообменной мембраны МА-41 и жидкого сульфокатио-

нообменника, модифицированного бентонитовыми глинами.

2. Экспериментальная часть

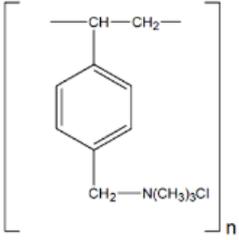
В работе использовались щелочные бентониты Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан) с содержанием монтмориллонита более 70 % (введение в катионообменный слой в неизменной форме и после модифицирования стеариновой кислотой) и Тихменевского месторождения о. Сахалин (Россия) [53] (введение в катионообменный слой экспериментальной мембраны после модифицирования алкилдиметилбензиламмония хлоридом). Процесс органомодификации включал в себя несколько стадий. На начальном этапе подготавливалась 1%-я суспензия бентонитовой глины. Далее, на лабораторной центрифуге (ОС-6МТ «Дастан») была получена обогащенная фракция бентонита с размером частиц не более 1 мкм, содержащая более 95 % монтмориллонита. Из полученной обогащенной фракции готовилась 3%-я водная суспензия. Модификация проводилась при постоянном перемешивании и температуре 70 °С. В качестве модификаторов использовали раствор алкилдиметилбензиламмония хлорида и стеариновую кислоту, характеристики которых приведены в табл. 1. Продолжительность модификации составляла 2 часа. Полученную органоглину отделяли от суспензии, промывали водой до отсутствия избытка непрореагировавшего модификатора, высушивали и измельчали в шаровой мельнице до фракции с размером частиц не более 60 мкм [54].

Подготовленные природный и модифицированный образцы бентонита использовали для получения биполярной ионообменной мембраны. Она была изготовлена на основе стандартной анионообменной мембраны с четвертичными аммониевыми группами (МА-41) [55] и жидкого сульфокатионообменника, ЛФ-4-СК, аналога перфторированного сульфокатионообменника (МФ-4СК) [56] (табл. 2). Для закрепления

Таблица 1. Характеристика веществ, используемых для модифицирования бентонита

	Алкилдиметилбензиламмония хлорид (ПАВ)	Стеариновая кислота
Внешний вид	порошок светло-желтого цвета	бесцветные кристаллы
Концентрация модификатора	60 мг/100 г монтмориллонита	5 г / 100 г бентонита
Структурная формула	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]^+ \text{Cl}^-$ <p style="text-align: center;">, R – C₁₂-C₁₈</p>	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$

Таблица 2. Характеристики монополярных слоев, образующих модифицированную биполярную мембрану

Свойства	Катионообменный слой	Анионообменный слой
Мембрана	МФ-4СК	МА-41
Полимерная матрица	Политетрафтоэтилен	Полистирол сшитый дивинилбензолом
Элементарное звено	$\left[\text{CF}_2-\text{CF}_2 \right]_n - \text{CF}-\text{CF}_2 - \text{O} - \left[\text{CF}_2-\text{CF}-\text{O} \right]_m - \text{CF}_2-\text{CF}_2 - \text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}^- \text{Na}^+$	
Инертное связующее	–	Полиэтилен
Армирующая сетка	–	Полиамид
Толщина в набухшем состоянии (см)	0.07	0.53

пленки катионообменника поверхность анионообменной мембраны МА-41 предварительно обезжиривали, подвергали шерохованию и обрабатывали уксусной кислотой [57]. На подготовленную мембрану-подложку наносили суспензию жидкого катионообменника с частицами бентонитовой глины (1, 2 и 3 % масс.) (рис. 2). Для улучшения диспергирования частиц бентонита в растворе МФ-4СК смесь обрабатывали в ультразвуковой ванне (ВУ-09-Я-ФП-01) 20 минут. После этого мембрану сушили в течение 24 часов при температуре 25 °С.

С целью изучения влияния модификатора на свойства полученной биполярной мембраны проводили конверсию сульфата натрия (раствор, 0,5 моль/дм³) в электродиализаторе, содержащем катионообменную (RalexСМН-РР), ани-

онообменную (Ralex АМН-РР) мембраны (производство МЕГА, Чехия [58]) и одну из исследуемых биполярных мембран (рис. 3).

В работе исследовали биполярные мембраны, полученные при нанесении на анионообменную мембрану жидкого катионообменника, не содержащего бентонит, (МБ_{оп}), а также катионообменник с добавлением следующего количества бентонита (% к массе катионообменника): 1 (МБ_{БТ1}), 2 (МБ_{БТ2}), 3 (МБ_{БТ3}). Аналогичные эксперименты проводили для мембран с добавлением бентонита, модифицированного ПАВ и стеариновой кислотой в следующем количестве соответственно (% к массе катионообменника): 1 (МБ_{ПАВ1}), 2 (МБ_{ПАВ2}), 3 (МБ_{ПАВ3}) и 1 (МБ_{СТ1}), 2 (МБ_{СТ2}), 3 (МБ_{СТ3}).

По результатам экспериментальных данных рассчитывали выход по току (η , %), удель-

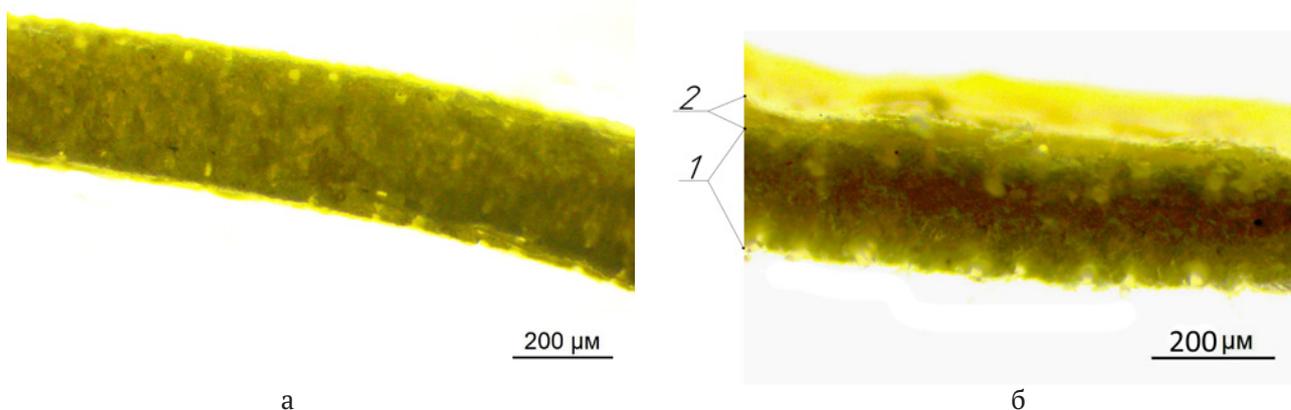


Рис. 2. Фотографии мембран (оптический микроскоп Levenhuk 625 с камерой М1400 Plus, увеличение 10х0.25): а – монополярная мембрана МА-41 (мембрана-подложка), на которую отливали катионообменник, б – опытный образец биполярной мембраны (1 – мембрана-подложка, 2 – катионообменный слой с частицами бентонита)

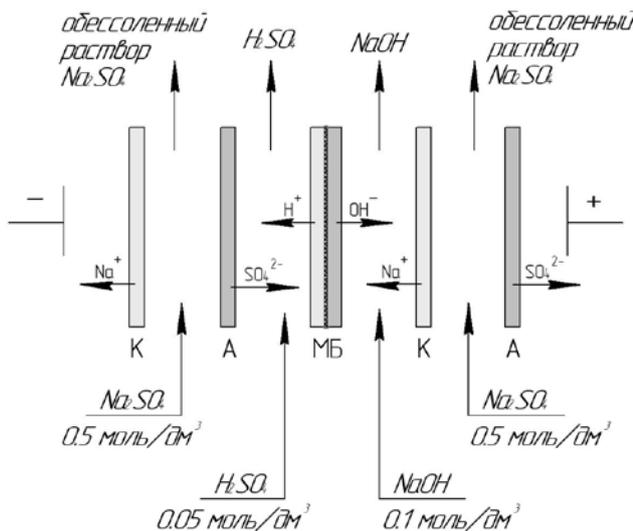


Рис. 3. Схема конверсии сульфата натрия электродиализом с биполярными мембранами: К – катионообменная мембрана, А – анионообменная мембрана, МБ – биполярная мембрана

ные энергозатраты на производство целевого продукта (W , кВт·ч / кг), потоки ионов водорода и гидроксидов, генерированных внутри биполярной мембраны (J , моль/(см²·с)) по формулам:

$$\eta = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V \cdot F}{\tau \cdot I} \cdot 100, \tag{1}$$

$$W = \frac{I \cdot U \cdot \tau}{m}, \tag{2}$$

$$J_i = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{\tau \cdot S}, \tag{3}$$

где C_0 – концентрация ионов в исходном растворе, моль/дм³; C_i – концентрация ионов в исследуемой секции, моль/дм³; V – объем раствора, дм³; F – число Фарадея А·с/моль; τ – время, с; I – сила тока, А; U – напряжение, В; S – площадь мембраны, см²; m – масса продукта, кг.

3. Результаты и обсуждение

Результаты конверсии сульфата натрия с мембраной, полученной путем нанесения на МА-41 тонкого слоя жидкого катионообменника, не содержащего бентонит (МБ_{оп}), приведены на рис. 4. Полученный образец обладает свойствами биполярной мембраны и показывает сопоставимые потоки по водородным и гидроксильным ионам. Результаты эксперимента по конверсии изучаемой соли с мембранами МБ_{БТ1}, МБ_{БТ2} и МБ_{БТ3} показали уменьшение потоков как щелочи, так и кислоты по сравнению с мембраной МБ_{оп} (рис. 4). В связи с этим, дальнейшие исследования были направлены на изучение возможности улучшения характеристик экспериментальных образцов мембран путем изменения свойств бентонита посредством органо-модифицирования ПАВ (МБ_{ПАВ1}, МБ_{ПАВ2}, МБ_{ПАВ3}) и стеариновой кислотой (МБ_{Ст1}, МБ_{Ст2}, МБ_{Ст3}).

Результаты изучения зависимости производительности мембраны от количества бентони-

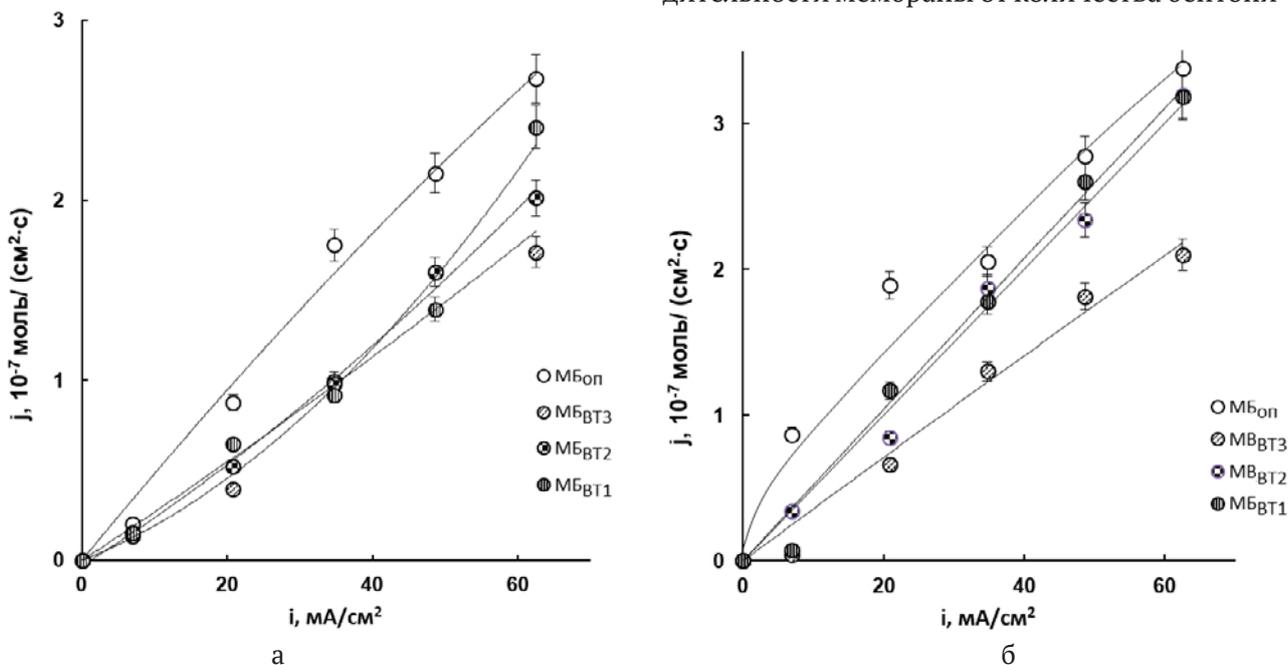


Рис. 4. Зависимость потоков ионов H⁺ (а) и OH⁻ (б), генерированных в биполярной мембране, от плотности тока для экспериментальных образцов без добавления бентонита в катионообменный слой и с добавлением немодифицированного бентонита

та, обработанного ПАВ, представлены на рис. 5. С ростом содержания ПАВ производительность по ионам среды меняется не монотонно: оптимальным является внесение 2 % масс. органоглины (МБ_{ПАВ2}). Влияние бентонита, обработанного стеариновой кислотой, на производительность мембран показано на рис. 6, из которого видно, что такие мембраны более эффективны для получения щелочи. Максимальные потоки OH⁻ ионов, генерированных в биполярной мембра-

не, наблюдается при использовании 3 % бентонита, модифицированного стеариновой кислотой (МБ_{СТ3}). Комбинирование в жидком ионообменнике, формирующем катионообменный слой биполярной мембраны, бентонита (2 % масс.), обработанного алкилдиметилбензиламмония хлоридом, и бентонита (3 % масс.), обработанного стеариновой кислотой (мембрана МБ_{ПАВ2+СТ3}, рис. 7) не дало сопоставимых с МБ_{ПАВ2} потоков водородных ионов, однако, сравнение интенсив-

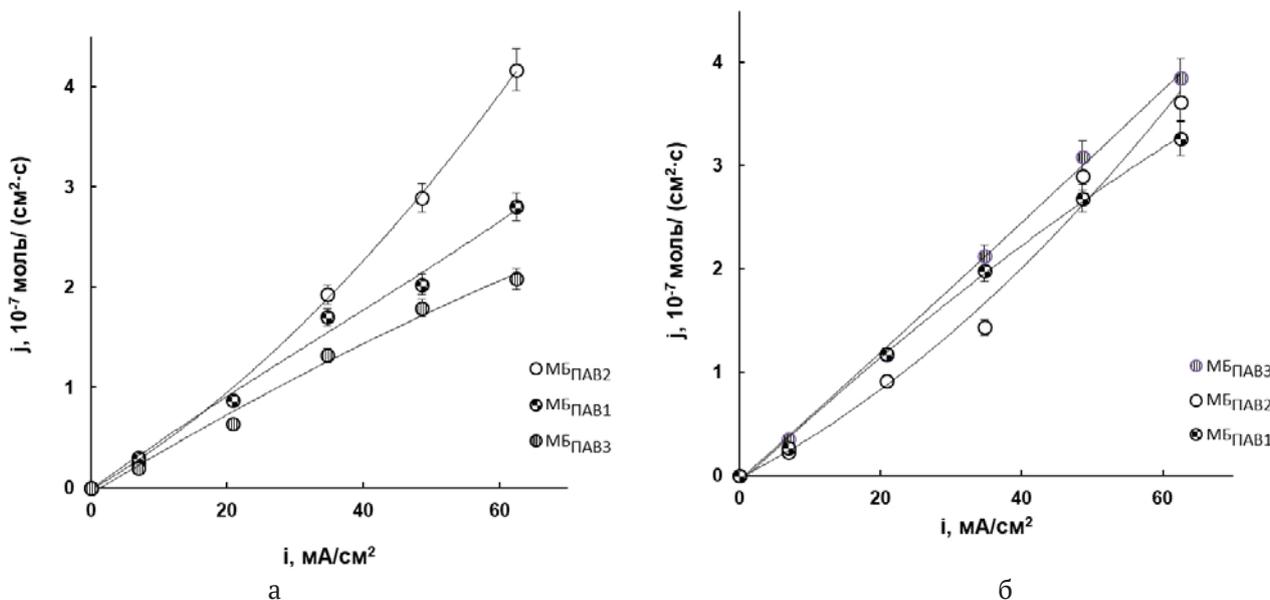


Рис. 5. Зависимость потоков ионов Н⁺ (а) и ОН⁻ (б), генерированных в биполярной мембране, от плотности тока для экспериментальных образцов с добавлением в катионообменный слой ПАВ-модифицированного бентонита

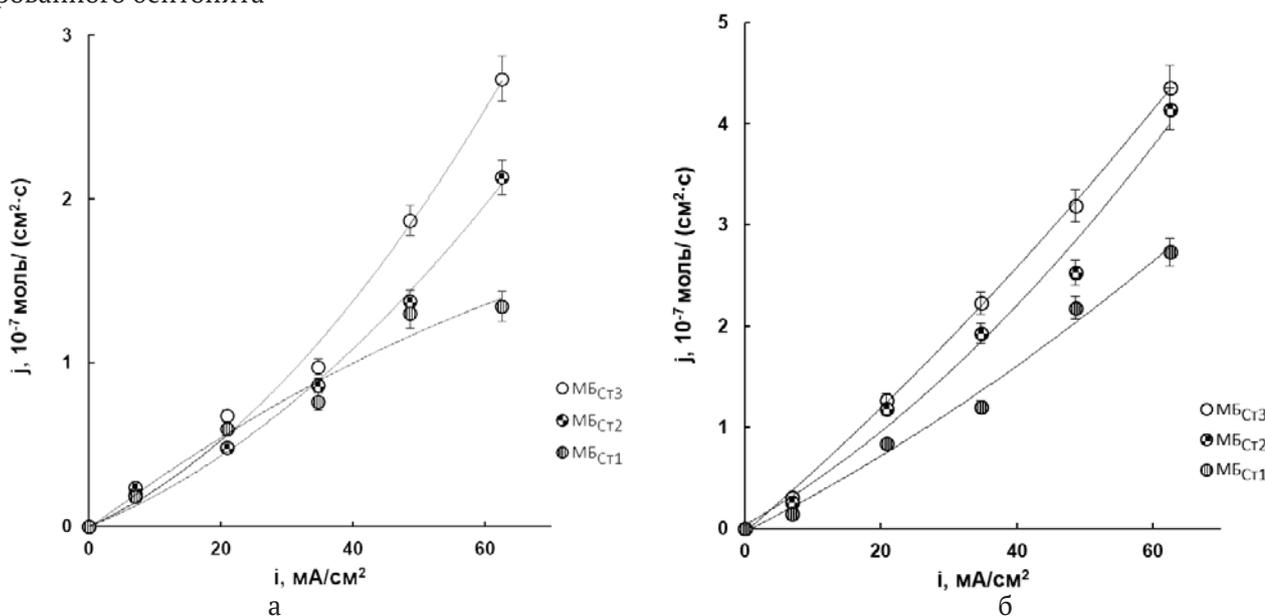


Рис. 6. Зависимость потоков ионов Н⁺ (а) и ОН⁻ (б), генерированных в биполярной мембране, от плотности тока для экспериментальных образцов с добавлением в катионообменный слой бентонита, модифицированного стеариновой кислотой

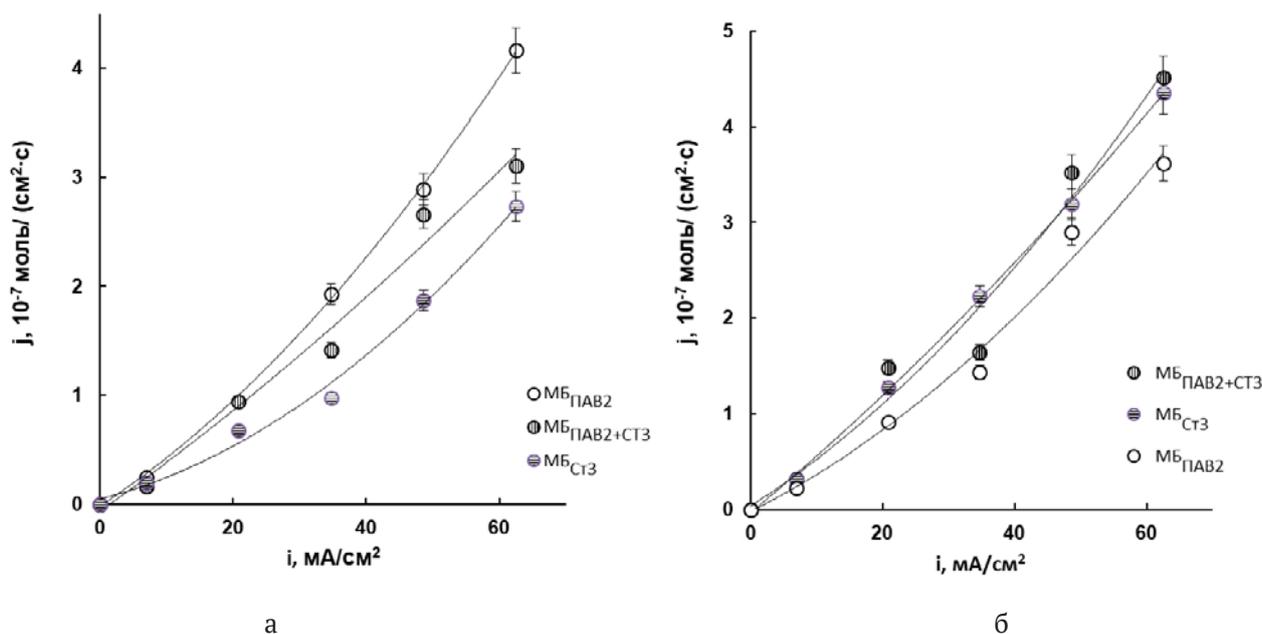


Рис. 7. Зависимость потоков ионов H^+ (а) и OH^- (б), генерированных в биполярной мембране, от плотности тока для экспериментальных образцов с добавлением в катионообменный слой модифицированного бентонита (ПАВ и стеариновой кислотой)

ности генерации ионов среды MB_{CT3} с $MB_{PAAB2+CT3}$ показывает преимущества последней.

Одним из важных критериев оценки эффективности работы биполярных мембран являются энергозатраты на получение единицы целевого продукта. Эта величина для $MB_{оп}$, MB_{PAAB2} , MB_{CT3} и $MB_{PAAB2+CT3}$ наряду с изменением концентрации кислоты и щелочи в приемных камерах, потоками и выходом по кислоте и основанию приведена в табл. 3. Следует отметить, что использование биполярных мембран с модифицированным бентонитом в катионообменном слое позволяет существенно снизить энергозатраты на производство целевых продуктов и увеличить выход по току (табл. 3).

4. Выводы

Получены экспериментальные образцы биполярных мембран на основе анионообменной мембраны МА-41 и жидкого сульфокатионообменника с бентонитовыми глинами (природными

и органомодифицированными). Исследовано влияние количества и модификации бентонита (алкилдиметилбензиламмония хлоридом и стеариновой кислотой) на свойства полученных экспериментальных мембран. Показано, что добавление в сульфокатионообменный слой мембраны бентонита, модифицированного как алкилдиметилбензиламмония хлоридом (2 % масс. бентонита к массе катионообменника), так и стеариновой кислотой (3 % масс. бентонита к массе катионообменника) приводит к максимальной эффективности биполярного электродиализа для конверсии сульфата натрия. Полученного эффекта удастся достичь из-за наличия в составе бентонита гидроксильных и кремниевых групп, являющихся катализаторами диссоциации молекул воды [59–61]. Роль органомодификаторов бентонитовой глины заключается в изменении свойств поверхности слоя бентонита, которая становится более гидрофобной и совместимой с полимером. Использование биполярной мем-

Таблица 3. Результаты эксперимента по конверсии сульфата натрия (при плотности тока $i = 60 \text{ mA/cm}^2$)

Мембрана	$MB_{оп.}$		MB_{PAAB2}		MB_{CT3}		$MB_{PAAB2+CT3}$	
	H_2SO_4	NaOH	H_2SO_4	NaOH	H_2SO_4	NaOH	H_2SO_4	NaOH
ΔC , моль / dm^3	0.09	0.12	0.15	0.25	0.07	0.26	0.10	0.31
J , моль /($m^2 \cdot ч$)	9.6	12.2	15.0	13.0	9.8	15.6	11.7	16.3
W , кВт·ч/кг	50.8	49.2	32.5	45.8	33.9	26.1	35.4	29.8
η , %	41.3	52.2	64.3	55.8	44.2	67.2	47.9	69.7

браны с модифицированным бентонитом позволяет получить более высокие концентрации кислоты и щелочи при конверсии сульфата натрия, увеличить выход по току и производительность, а также снизить энергозатраты.

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. Strathmann H. *Ion-exchange membrane separation processes*. Elsevier; 2004. v. 43, 60 p. [https://doi.org/10.1016/s0927-5193\(04\)80031-7](https://doi.org/10.1016/s0927-5193(04)80031-7)
2. Fathizadeh M., Aroujalian A., Raisi A. Effect of added NaXnano-zeolite into polyamide as a top thin layer of membrane on water flux and salt rejection in a reverse osmosis process. *Journal of Membrane Science*. 2011;375(1-2): 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.017>
3. Hosseini S. M., Madaeni S. S., Zendeenam A., Moghadassi A. R., Khodabakhshi A. R., Sanaeepur H. Preparation and characterization of PVC based heterogeneous ion exchange membrane coated with Ag nanoparticles by (thermal-plasma) treatment assisted surface modification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013;19(3): 854–862. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.10.031>
4. Zendeenam A., Arabzadegan M., Hosseini S. M., Robotmili N., Madaeni S. S. Fabrication and modification of polyvinylchloride based heterogeneous cation exchange membranes by simultaneous using Fe-Ni oxide nanoparticles and Ag nanolayer: physico-chemical and antibacterial characteristics. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2013;30(6): 1265–1271. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0063-2>
5. Zarrinkhameh M., Zendeenam A., Hosseini S. M. Preparation and characterization of nanocomposite heterogeneous cation exchange membranes modified by silver nanoparticles. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2014;31(7): 1187–1193. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0051-1>
6. Huang M., Shen Y., Cheng W., Shao Y., Sun X., Liu B., Dong S. Nanocomposite films containing Au nanoparticles formed by electrochemical reduction of metal ions in the multilayer films as electrocatalyst for dioxygen reduction. *Analytica Chimica Acta*. 2005;535(1-2): 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.12.006>
7. Camargo P. H. C., Satyanarayana K. G., Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*. 2009;12(1): 1–39. <https://doi.org/10.1590/s1516-14392009000100002>
8. Ярославцев А. Б., Никоненко В. В., Заболоцкий В. И. Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах. *Успехи химии*. 2003;72(5): 438–470. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9284718>
9. Domènech B., Bastos-Arrieta J., Alonso A., Macanás J., Muñoz M., Muraviev D. N. Bifunctional polymer-metal nanocomposite ion exchange materials. In book: *Ion exchange technologies*. 2012: 35–72. <https://doi.org/10.5772/51579>
10. Ярославцев А. Б. Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта. *Российские нанотехнологии*. 2012;7(9-10): 8–18. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17956015>
11. Кравченко Т. А., Сакардина Е. А., Калиничев А. И., Золотухина Е. В. Стабилизация поверхностно- и объемно-распределенных наночастиц меди в ионообменной матрице. *Журнал физической химии*. 2015;89(9): 1436–1442. <https://doi.org/10.7868/s0044453715080178>
12. Kang M.-S., Choi Y.-J., Lee H.-J., Moon S.-H. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003;273(2): 523–532. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.050>
13. Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И., Ганыч В. В. Влияние нерастворимых гидроксидов металлов на скорость реакции диссоциации воды на катионообменной мембране. *Электрохимия*. 1994;30(12): 1458–1461.
14. Мельников С. С., Шаповалова О. В., Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. Влияние гидроксидов d-металлов на диссоциацию воды в биполярных мембранах. *Мембраны и мембранные технологии*. 2011;1(2): 149–156. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16316683>
15. Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И., Алпатов Н. В. Влияние гидроксидов тяжелых металлов на диссоциацию воды в биполярной мембране. *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*. 2015;114: 275–287. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25280358>
16. Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. Биполярные ионообменные мембраны. Получение. Свойства. Применение. В кн.: *Мембраны и мембранные технологии*. М.: Научный мир; 2013. 612 с.
17. Мельников С. С., Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. Электрохимические свойства асимметричных биполярных мембран. *Конденсированные*

- среды и межфазные границы. 2010;12 (2): 143–148. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15176048>
18. Jalani N. H., Dunn K., Datta R. Synthesis and characterization of Nafion(R)-MO₂ (M = Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2005;51(3): 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.016>
19. Miyake N., Wainright J. S., Savinell R. F. Evaluation of a sol-gel derived nafion/silica hybrid membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell applications: II. Methanol uptake and methanol permeability. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001;148(8): 905. <https://doi.org/10.1149/1.1383072>
20. Balster J.H. *Membrane module and process development for monopolar and bipolar membrane electro dialysis*. Zutphen: Wöhrmann Print Service, 2006. 213 p.
21. Kozaderova O. A. Electrochemical characterization of an MB-2 bipolar membrane modified by nanosized chromium(III) hydroxide. *Nanotechnologies in Russia*. 2018;13(9–10): 508–515. <https://doi.org/10.1134/S1995078018050075>
22. Sacca A., Gatto I., Carbone A., Pedicini R., Passalacqua E. ZrO₂-Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) at intermediate temperature. *Journal of Power Sources*. 2006;163(1) : 47–51. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.062>
23. Niepceron F., Lafitte B., Galiano H., Bigarré J., Nicol E., Tassin J.-F. Composite fuel cell membranes based on an inert polymer matrix and proton-conducting hybrid silica particles. *Journal of Membrane Science*. 2009;338(1–2): 100–110. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.04.022>
24. Novikova S., Safronova E., Lysova A., Yaroslavtsev A. Influence of incorporated nanoparticles on the ionic conductivity of MF-4SC membrane. *Mendeleev Commun*. 2010;20(3): 156–157. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2010.05.011>
25. Safronova E. Yu., Volkov V. I., Yaroslavtsev A. B. Ion mobility and conductivity of hybrid ion-exchange membranes incorporating inorganic nanoparticles. *Solid State Ionics*. 2011;188(1): 129–131. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.12.006>
26. Yaroslavtsev A. B., Safronova E. Yu., Lysova A. A., Novikova S. A., Stenina I. A., Volkov V. I. Ion conductivity of hybrid ion exchange membranes incorporating nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*. 2011;35(1–3): 202–208. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2489>
27. Gerasimova E. V., Safronova E. Yu., Volodin A. A., Ukshe A. E., Dobrovolsky Yu A., Yaroslavtsev A. B. Electrocatalytic properties of the nanostructured electrodes and membranes in hydrogen-air fuel cells. *Catalysis Today*. 2012;193(1): 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.06.018>
28. Safronova E. Y., Prikhno I., Yurkov G., Yaroslavtsev A. Nanocomposite membrane materials based on nafion and cesium acid salt of phosphotungstic heteropolyacid. *Chemical Engineering Transactions*. 2015;43: 679–684. <https://doi.org/10.3303/CET1543114>
29. Gerasimova E, Safronova E., Ukshe A., Dobrovolsky Yu., Yaroslavtsev A. Electrocatalytic and transport properties of hybrid Nafion® membranes doped with silica and cesium acid salt of phosphotungstic acid in hydrogen fuel cells. *Chemical Engineering Journal*. 2016;305: 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.079>
30. Yaroslavtsev A. B. Correlation between the properties of hybrid ion-exchange membranes and the nature and dimensions of dopant particles. *Nanotechnologies Russ*. 2012; 7 (9–10): 437–451. <https://doi.org/10.1134/S1995078012050175>
31. Perepelkina A. I., Safronova E. Yu., Shalimov A. S., Yaroslavtsev A. B. Hybrid materials based on MF-4SK membranes modified with silicon carbide and carbon nanotubes. *Petroleum Chemistry*. 2012;52(7): 475–479. <https://doi.org/10.1134/S0965544112070109>
32. Lai C. Y., Groth A, Gray S., Duke M. Nanocomposites for improved physical durability of porous membranes. 2014;4 (57–58): 56–66. <https://doi.org/10.3390/membranes4010055>
33. Pramono E., Alfiansyah R., Ahdiat M., Wahyuningrum D., Radiman C. L. Hydrophilic poly(vinylidene fluoride)/bentonite hybrid membranes for microfiltration of dyes. *Materials Research Express*. 2019;6(10): 105376. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab42e9>
34. Pagidi A., Lukka Thuyavan Y., Arthanareswaran G., Ismail A. F., Jaafar J., Paul D. Polymeric membrane modification using SPEEK and bentonite for ultrafiltration of dairy wastewater. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015;132(21): <https://doi.org/10.1002/app.41651>
35. Yaghoubi Z., & Basiri-Parsa J. Modification of ultrafiltration membrane by thermo-responsive Bentonite-poly(N-isopropylacrylamide) nanocomposite to improve its antifouling properties. *Journal of Water Process Engineering*. 2020;34: 101067. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101067>
36. Hebbar R. S., Isloor A. M., Prabhu B., Inamuddin, Asiri A. M., Ismail A. F. Removal of metal ions and humic acids through polyetherimide membrane with grafted bentonite clay. *Scientific Reports*. 2018;8(1)1665. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22837-1>
37. Pourzare K., Mansourpanah Y., Farhadi S. Advanced nanocomposite membranes for fuel cell applications: a comprehensive review. *Biofuel Research Journal*. 2016;3(4): 496–513. <https://doi.org/10.18331/BRJ2016.3.4.4>
38. Zhang X. Porous organic-inorganic hybrid electrolytes for high-temperature proton exchange

- membrane fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 2007;154(3): 322–326. <https://doi.org/10.1149/1.2429045>
39. Lixon Buquet C., Fatyeyeva K., Poncin-Epailard F., Schaetzel P., Dargent E., Langevin D., Nguyen Q. T., Marais S. New hybrid membranes for fuel cells: plasma treated laponite based sulfonated polysulfone. *Journal of Membrane Science*. 2010;351(1-2): 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.01.020>
40. Fu T., Cui Z., Zhong S., Shi Y., Zhao C., Zhang G., Shao K., Na H., Xing W. Sulfonated poly(ether ether ketone)/clay-SO₃H hybrid proton exchange membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2008;185(1): 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.004>
41. Peighambaroust S. J., Rowshanzamir S., Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35(17): 9349–9384. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>
42. Lee S. K., Mogi G., Li Z., Hui K. S., Lee S. K., Hui K. N., Park S. Y., Ha Y. J., Kim J. W. Measuring the relative efficiency of hydrogen energy technologies for implementing the hydrogen economy: An integrated fuzzy AHP/DEA approach. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36(20): 12655–12663. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.135>
43. Kakati B. K., Mohan V. Development of low-cost advanced composite bipolar Plate for proton exchange membrane fuel cell. *Fuel Cells*. 2008;8(1): 45–51. <https://doi.org/10.1002/fuce.200700008>
44. Наседкин В. В., Демиденко К. В., Боева Н. М., Белоусов П. Е., Васильев А. Л. Органоглины. производство и основные направления использования. *Актуальные инновационные исследования: наука и практика*. 2012;3: 1–19. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18203393>
45. Zakil F. A., Kamarudin S. K., Basri S. Modified Nafion membranes for direct alcohol fuel cells: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016;65: 841–852. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.040>
46. Jung D. H., Chao S. Y., peck D. H., Kim J. S. Preparation and performance of a Nafion/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2003;118(1-2): 205–211. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00095-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00095-8)
47. Zaidi S., Fadhillah F., Saleem H., Hawari A., Benamor A. Organically modified nanoclay filled thin-film nanocomposite membranes for reverse osmosis application. *Materials*. 2019;12(22): 3803. <https://doi.org/10.3390/ma12223803>
48. Mohamed Amin M. A., Goh P. S., Ismail A. F. Effect of organoclay on the performance of reverse osmosis membrane. *Journal of Membrane Science and Research*. 2020;6(1): 13–19. <https://doi.org/10.22079/JMSR.2019.112286.1279>
49. Caprarescu S., Ianchis R., Radu A.-L., Sarbu A., Somoghi R., Trica B., Alexandrescu E., Spataru C.-I., Fierascu R.C., Ion-Ebrasu D., Preda S., Atanase L.-I., Donescu D. Synthesis, characterization and efficiency of new organically modified montmorillonite polyethersulfone membranes for removal of zinc ions from wastewaters. *Applied Clay Science*. 2017;137(1): 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.013>
50. Hosseini S. M., Seidypoor A., Nemati M., Ma-daeni S. S., Parvizianand F., Salehi E. Mixed matrix heterogeneous cation exchange membrane filled with clay nanoparticles: membranes' fabrication and characterization in desalination process. *Journal of Water Reuse and Desalination*. 2016;6(2): 290–300. <https://doi.org/10.2166/wrd.2015.064>
51. Radmanesh F., Rijnaarts T., Moheb A., Sadeghi M., de Vos W. M. Enhanced selectivity and performance of heterogeneous cation exchange membranes through addition of sulfonated and protonated. Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019;553(1): 658–670. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.100>
52. Peng F., Peng S., Huang C., Xu T. Modifying bipolar membranes with palygorskite and FeCl₃. *Journal of Membrane Science*. 2008; 322(21): 122–127 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.027>
53. Белоусов П. Е., Крупская В. В. Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья. *Георесурсы*. 2013;21(3): 79–90. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.79-90>
54. Боева Н. М., Бочарникова Ю. И., Наседкин В. В., Белоусов П. Е., Демиденко К. В. Термический анализ – экспресс-метод оценки качественных и количественных характеристик природных и синтезированных органогилин. *Российские нанотехнологии*. 2013;8(3-4): 54–57. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18913093>
55. Каталог продукции ОАО «Щекиноазот». Режим доступа: <http://www.azotom.ru/monopolyarnye-membrany/>
56. Отдел политетрафторэтилена и перфторированных ионообменных мембран. Режим доступа: <http://www.plastpolymer.com/structure/otdel-politetraftorjetilena-i-perftorirovannyh-ionoobmennyh-membran/>
57. Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S. Effect of cation-exchange layer thickness on electrochemical and transport characteristics of bipolar membranes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2013;43(11): 1117–1129. <https://doi.org/10.1007/s10800-013-0560-3>
58. Свойства мембран. Режим доступа: <http://www.ralex.eu/Membrany/Uvod.aspx>

59. Hanada F., Hirayama K., Ohmura N., Tanaka S. Bipolar membrane and method for its production. *US Patent*. 1993. 5, 221,455.

60. Fu R. Q., Xu T. W., Cheng Y. Y., Yang W. H., Pan Z. X. Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane. III. Effect of starburst dendrimer (PAMAM) on water dissociation at the interface of a bipolar membrane. *Journal of Membrane Science*. 2004;240(1): 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.05.002>

61. Kang M. S., Choi Y. J., Lee H. J., Moon S. H. Effects of inorganic substances on watersplitting in ion-exchange membranes. I. Electrochemical characteristics of ion exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004;273(2): 523–532. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.050>

Информация об авторах

Козадерова Ольга Анатольевна, д. х. н., профессор кафедры неорганической химии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kozaderova-olga@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8135-5801>.

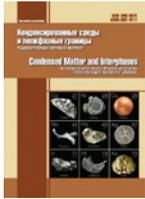
Ким Ксения Борисовна, к. х. н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kmkseniya@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5564-8267>.

Белоусов Петр Евгеньевич, к. г.-м. н., с. н. с., Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: pitbl@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2657-5828>.

Тимкова Анна Васильевна, аспирант кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: timkova.anna@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0630-2993>

Нифталиев Сабухи Илич оглы, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: sabukhi@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7887-3061>.

Поступила в редакцию 14.07.2021; одобрена после рецензирования 16.09.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.311.33

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3671>

Статистический подход к процессу туннельной ионизации примесных центров вблизи гетерограницы

Т. Т. Муратов✉

Ташкентский государственный педагогический университет им. Низами,
ул. Бунёдкор, 27, Ташкент 100185, Узбекистан

Аннотация

К настоящему времени всесторонне изучены процессы туннельной ионизации примесей вблизи границы раздела двух различных полупроводников. Определены важнейшие параметры контактных электронных состояний примеси. Однако расчетные выражения для этих параметров носят локальный характер, применительно к индивидуальной примеси. Между тем, как нетрудно понять, ряд процессов, таких как поток и диффузия носителей заряда через гетеропереход, носят ярко выраженный статистический характер. Это же относится и к процессам туннельной ионизации мелких и/или глубоких примесей вблизи границы раздела. Статистический подход к расчету параметров туннельной ионизации примесей открывает новые перспективы для получения фундаментальной информации о поверхностных электронных состояниях.

Целью данной работы являлось исследование в рамках статистического подхода влияния гетерограницы на энергетический спектр мелких и глубоких центров. С этой целью на основе разложения отраженной квазиклассической волновой функции по полной системе сферических гармоник и последующего выделения амплитуды нулевой гармоники (s -компоненты) получена оценка для минимального расстояния от примеси до гетеробарьера и проведено уточнение пределов применимости результатов, полученных в других работах. Анализируются условия выполнения квазиклассического приближения, исходя из которых оценивается порядок величины минимальной высоты потенциального барьера (ямы).

В работе (с учетом оценки для минимального расстояния) получены усредненные формулы для энергетического сдвига основного уровня и времени жизни квазистационарного состояния в зависимости от расстояния до гетеробарьера. Приведены некоторые качественно новые соображения. Распределение примесных центров вблизи гетеробарьера предполагается равномерным. Обсуждается роль электронных переходов для реализации эффекта буферного поля как в случае мелких, так и глубоких центров. Центральное место уделяется оценкам различных физических параметров, характеризующих электронные переходы вблизи гетеробарьера.

Ключевые слова: гетеробарьер, туннелирование, мелкие и глубокие центры, энергетический сдвиг основного уровня, время жизни

Для цитирования: Муратов Т. Т. Статистический подход к процессу туннельной ионизации примесных центров вблизи гетерограницы. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 529–534. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3671>

For citation: Muratov T. T. Statistical approach to the process of tunnel ionisation of impurity centres near the heterointerface. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 529–534. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3671>

✉ Муратов Темур Ташкабаевич, e-mail: temur-muratov@yandex.ru

© Муратов Т. Т., 2021



1. Введение

Квазиклассическая теория туннельной ионизации нейтральных примесных центров вблизи гетеробарьера была построена в работах [1–4]. Однако в указанных работах расчет основных параметров метастабильных состояний (энергетический сдвиг основного уровня, время жизни) примеси носит локальный характер и не охватывает в совокупности множество примесей, сосредоточенных вблизи гетероперехода. Учет скопления мелких и/или глубоких нейтральных примесей вблизи гетероперехода необходим для уточнения пределов применимости полученных результатов [1].

Различные аспекты надбарьерного отражения и туннелирования носителей заряда с широкозонной части гетероперехода в узкозонную часть были рассмотрены в работе [2]. При этом электрон с донорного центра, находящегося, например, в широкозонной части гетероперехода, сможет протуннелировать через потенциальный барьер в узкозонную часть гетероперехода с последующей рекомбинацией с дыркой. Избыток энергии проявляется в спектре объемной люминесценции [5]. С учетом разрыва зоны электрон, изначально находящийся в квазисвязанном состоянии, переходит в квазисвободное состояние. При этом его энергия не изменяется.

В работах [3, 4] была построена квазиклассическая теория ионизации примесных центров под действием внешних электрических полей. Основные результаты были получены методом «мнимого времени».

Основным теоретическим достижением работы [1] было выделение *s*-компоненты отраженной квазиклассической волновой функции в пределе большого отношения расстояния *L* от примесного центра до гетеробарьера к эффективному борновскому радиусу мелкой примеси ($L/r_B \gg 1$). В результате авторами [1] была получена асимптотическая формула для энергетического сдвига основного уровня мелкой примеси:

$$\delta E_B = -G(V_0) \frac{2L}{r_B} \exp\left(-\frac{2L}{r_B}\right) \cdot E_B, \tag{1}$$

где $G(V_0) = \frac{\sqrt{E_B} - \sqrt{V_0 + E_B}}{\sqrt{E_B} + \sqrt{V_0 + E_B}}$ – коэффициент, опре-

деляющий условие отражения волновой функции, E_B – энергия связи мелкой примеси, V_0 – высота (глубина) гетеробарьера.

Процедура выделения *s*-компоненты, приведенная в работе [1], не позволяет, однако, указать то пороговое расстояние L_{min} от центра, начиная с которого, асимптотические формулы, полученные в [1], и в частности формула (1), были бы эффективны для нахождения энергетического сдвига основного уровня мелкой и/или глубокой примеси.

Установление параметра L_{min} – актуально, если учесть, что вблизи примеси условие квазиклассического приближения может быть нарушено [6]. Параметр L_{min} задает «нижнюю границу» применимости теории, разработанной в [1], а, следовательно, и оптимальное расстояние от скопления нейтральных примесей до гетеробарьера. Как следствие этого, формула (1) должна содержать параметр L_{min} .

Целью настоящего исследования является нахождение параметра L_{min} и получение на его основе (с учетом результатов работы [1]) усредненных формул для энергетического сдвига примесного уровня и времени жизни квазистационарного состояния в зависимости от параметра L_{min} .

2. Методика расчета

Математически корректное выделение *s*-компоненты отраженной квазиклассической волновой функции

$$\psi_+(\theta, L) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} G(V_0) \exp\left(-\frac{2L}{r_B \cos \theta}\right) \exp\left(\frac{L}{r_B}\right), \tag{2}$$

($0 \leq \theta \leq \pi/2$)

(если разложить $\cos \theta \approx 1 - \theta^2/2$ в формуле (2), где θ – угол падения (отражения) волны, мы придем к приближенной формуле из работы [1]) означает разложение функции (2) по полной системе сферических гармоник с последующим выделением амплитуды нулевой гармоники:

$$\psi_+(\theta, L) = \sum_{l,m} a_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi). \tag{3}$$

Коэффициенты a_{lm} определяются формулами:

$$a_{lm} = \int Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \psi_+(\theta, L) d\Omega. \tag{4}$$

Для коэффициента нулевой гармоники:

$$a_{00} = \int Y_{00}^*(\theta, \varphi) \psi_+(\theta, L) d\Omega = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} G(V_0) \exp\left(\frac{L}{r_B}\right) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \exp\left(-\frac{2L}{r_B \cos \theta}\right) \sin \theta d\theta =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{r_B^3}} G(V_0) \exp\left(\frac{L}{r_B}\right) \int_0^{\pi/2} \exp\left(-\frac{2L}{r_B \cos \theta}\right) \sin \theta d\theta =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{r_B^3}} G(V_0) \exp\left(-\frac{L}{r_B}\right) \left\{ 1 - \frac{2L}{r_B} \exp\left(\frac{2L}{r_B}\right) \left[-\text{Ei}\left(-\frac{2L}{r_B}\right) \right] \right\}, \quad (5)$$

где $-\text{Ei}(-z)$ – интегральная экспонента [7].

При $2L/r_B \gg 1$ из выражения (5) следует:

$$a_{00} \approx \frac{G(V_0)}{2L\sqrt{r_B}} \exp\left(-\frac{L}{r_B}\right). \quad (6)$$

Подстановка (6) в разложение (3) дает амплитуду нулевой гармоники:

$$\psi_+(\theta, L) \approx a_{00} \cdot Y_{00} \approx \frac{G(V_0)}{2L\sqrt{r_B}} \exp\left(-\frac{L}{r_B}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}} =$$

$$= \frac{G(V_0)}{4L\sqrt{\pi r_B}} \exp\left(-\frac{L}{r_B}\right). \quad (7)$$

Как видно из (7), асимптотика s -компоненты функции (2) соответствует асимптотике, полученной в [1]. Численные расчеты функции $\Phi(z) = 1 - z \exp(z) [-\text{Ei}(-z)]$ из выражения (5) показывают (таблица):

Из таблицы видно, что переход к асимптотическим формулам работы [1] начинается, примерно, с расстояния $L_{\min} \approx 5r_B$, и в этом контексте:

$$\Phi(z) = \begin{cases} 1 - z \exp(z) [-\text{Ei}(-z)], & (z < 10) \\ 1/z, & (z \geq 10) \end{cases}. \quad (8)$$

При меньших расстояниях чем $L_{\min} \approx 5r_B$, теория, разработанная авторами [1], не может достаточно адекватно объяснить экспериментальные результаты работ [2, 5] и является довольно грубым приближением.

Для расчета энергетического сдвига в расчете на единицу расстояния будем для простоты считать распределение атомов примеси по объему матрицы вблизи гетероперехода равномерным и изотропным.

$$\overline{\delta E_B} = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta L} \int_{L_{\min}}^L \delta E_B(x) dx = \frac{1}{\Delta L} \int_{L_{\min}}^{\infty} \delta E_B(x) dx. \quad (9)$$

Подставляя в выражение (9) формулу (1) (считая при этом величину L переменной) получим:

$$\overline{\delta E_B} = -G(V_0) \left(1 + \frac{2L_{\min}}{r_B} \right) \frac{r_B}{2\Delta L} \exp\left(-\frac{2L_{\min}}{r_B}\right) \cdot E_B. \quad (10)$$

Соответственно для среднего времени жизни электрона при $V_0 < -E_B$:

Таблица. Значения функции $\Phi(z)$

z	5	10	15	20
$\Phi(z)$	0.15	0.09	0.07	0.05

$$\tau_B = \frac{\hbar}{2E_B} \frac{|V_0|}{\sqrt{E_B(|V_0| - E_B)}} \frac{\Delta L \exp(2L_{\min}/r_B)}{r_B (1 + 2L_{\min}/r_B)}. \quad (11)$$

Это время минимально, если $V_0 = -2E_B$.

Здесь ΔL характеризует эффективный размер примесного слоя вблизи гетероперехода (рис. 1). По мере перехода электронов с примесных уровней в свободное состояние слой заряжается положительно и приобретает характер буферного электрического поля, который, однако, не оказывает существенного влияния на эффект туннелирования. Величина ΔL не может существенно превышать r_B ($\sim 10 \text{ \AA}$). В то же время ΔL не может быть меньше критического расстояния между атомами ($\Delta L \geq 4r_B$) (переход Мотта) [8]. Для оценок можно положить $\Delta L \approx L_{\min} \approx 5r_B$. Для модельного полупроводника с параметрами $E_B = 0.01 \text{ эВ}$, $V_0 = 0.1 - 1 \text{ эВ}$ оценка времени жизни связанного электрона по формуле (11) дает значение порядка $5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$. На основе $L_{\min} \approx 5r_B$ можно установить критерий квазиклассичности ($\lambda < L_{\min}$):

$$|V_0| > 1.04 E_B. \quad (12)$$

Следовательно, при $|V_0| = 1.04 E_B$ условие применимости квазиклассического приближения нарушается, т. е. гетеробарьер должен быть достаточно высок (глубок). Далее, развивая эти качественные рассуждения, можно интерпрети-

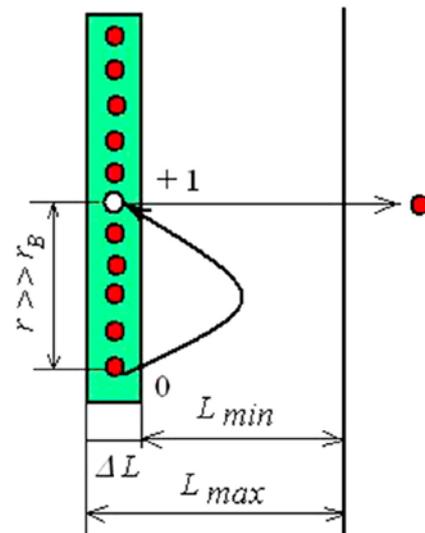


Рис. 1. Схема электронных переходов вблизи гетероперехода

рывать $\overline{\delta E_B}$ в качестве средней энергии сдвига основного уровня примесных атомов в пределах эффективной ширины ΔL , полученной от пучка квазиклассических электронов. Оценка $\overline{\delta E_B}$ по формуле (10) для модельного полупроводника составляет примерно 10^{-5} эВ. Энергетический сдвиг основного уровня примеси (10) не может быть меньше величины его естественной ширины 10^{-7} эВ. Это налагает определенные ограничения на величину L , а именно $L_{\max} < 10 r_B$. При больших расстояниях формула (10) дает нереально заниженные значения для $\overline{\delta E_B}$. Для сопоставления, например, энергия связи $D^-(A^+)$ -центров порядка мэВ [9].

Интересно сравнить время жизни связанного электрона по отношению к уходу в свободное состояние с его временем туннелирования между мелкими примесями (рис. 1). Теория дает для времени туннелирования между центрами следующую формулу [6]:

$$\overline{\tau_{0 \rightarrow 1^+}} = \frac{\pi \hbar}{\overline{\delta E_{0 \rightarrow 1^+}}}, \quad (13)$$

с тем, что

$$\overline{\delta E_{0 \rightarrow 1^+}} \approx \frac{8r}{3r_B} \exp\left(-\frac{r}{r_B}\right) \cdot E_B, \quad (14)$$

где r - среднее расстояние между атомами примеси.

При концентрациях мелкой примеси 10^{18} см⁻³ формула (14) дает значение $1.2 \cdot 10^{-5}$ эВ, почти равное $\overline{\delta E_B}$, т.е. $\overline{\tau_B} / \overline{\tau_{0 \rightarrow 1^+}} \approx 3$. Это означает, что для сильно легированных полупроводников при очень низких температурах (порядка 2–4 К) эффект буферного (квазиэлектрического) поля почти не реализуется, и в целом примесный слой ΔL – квазинейтральный. Квазинейтральность слоя может быть нарушена при воздействии радиации, термической обработки, травления, наложении внешнего электрического поля и т. д. [10].

Для глубокого центра, описываемого потенциалом «нулевого» радиуса [1] (в рамках данной модели у связанного электрона отсутствуют возбужденные состояния, и имеется одно единственное связанное состояние. Это позволяет сразу рассмотреть амплитуду «нулевой гармоники» разложения (3), которая и является единственной в своем роде [9]) расчеты, аналогичные при выводе формулы (7), дают для амплитуды нулевой гармоники отраженной квазиклассической волновой функции формулу:

$$\Psi_+(\theta, L) = \frac{A(V_0)}{8L^2} \sqrt{\frac{a_0}{\pi}} \exp\left(-\frac{L}{a_0}\right) \quad (2L/a_0 \gg 1), \quad (15)$$

где $A(V_0) = \frac{\sqrt{E_0 - \sqrt{V_0 + E_0}}}{\sqrt{E_0 + \sqrt{V_0 + E_0}}}$, $a_0 = \hbar / \sqrt{2m^* E_0}$ – раз-

мер волновой функции электрона, связанного на глубоком центре (обычно a_0 не превышает нескольких постоянных решетки [11]), m^* – эффективная масса электрона, E_0 – энергия связи электрона на глубоком центре (порядка эВ),

Учитывая универсальность функции (8), можно и в этом случае сразу указать нижний предел применимости формулы (15): $L_{\min} \approx 5a_0$. Усредняя формулу для энергетического сдвига глубокого уровня, полученную в работе [1]:

$$\delta E_0 = -A(V_0) \frac{a_0}{L} \exp\left(-\frac{2L}{a_0}\right) \cdot E_0. \quad (16)$$

на основе выражения (9), имеем:

$$\overline{\delta E_0} = -A(V_0) \frac{a_0}{\Delta L} \left[-\text{Ei}\left(-\frac{2L_{\min}}{a_0}\right) \right] \cdot E_0 \quad (\Delta L \approx L_{\min}). \quad (17)$$

Из (17) следует приближенная формула:

$$\overline{\delta E_0} \approx -A(V_0) \frac{a_0}{10L_{\min}} \exp\left(-\frac{2L_{\min}}{a_0}\right) \cdot E_0. \quad (L_{\min} \approx 5a_0) \quad (18)$$

Соответственно среднее время жизни электрона на глубоком центре при $V_0 < -E_0$:

$$\overline{\tau_0} = \frac{5\hbar}{2E_0} \frac{|V_0|}{\sqrt{E_0} (|V_0| - E_0)} \frac{L_{\min}}{a_0} \exp\left(\frac{2L_{\min}}{a_0}\right). \quad (19)$$

Сопоставляя (11) и (19) можно заключить, что гетеробарьер сильнее (примерно в 30 раз) влияет на положение мелкой примеси. Качественно ясно, что экранирование сильно уменьшает вероятность прыжка электрона с нейтральной примеси на ионизированную (+1) примесь. Время для нейтрализации глубокой примеси существенно превышает время жизни связанного электрона мелкой примеси, и эффект буферного поля будет соблюдаться достаточно продолжительно. При этом вполне возможны электронные переходы между глубокими и мелкими центрами. Соответствующие расчеты приведены в работах [12–17].

3. Обсуждение результатов на примере гетероструктуры AlGaAs/GaAs

Обсудим условия применимости полученных формул применительно к конкретной ге-

тероструктуре AlGaAs/GaAs с глубоким центром (рис. 2). Ширина запрещенной зоны арсенида галлия составляет 1.5 эВ, а в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ она растет с ростом x . Так при $x = 1$, т. е. в соединении AlAs, ширина запрещенной зоны равна 2.2 эВ. Как выше отмечалось эффект буферного поля (развитый в рамках статистического подхода) будет соблюдаться достаточно долго в случае глубокого центра. Оценим минимальную величину буферного поля для DX-центра в AlGaAs. Положив $|V_0| = 0.75$ эВ, $E_0 = 0.7$ эВ (рис. 2), находим (e -заряд электрона):

$$E_{\text{buff}} = \frac{|V_0| - E_0}{eL_{\text{min}}} \approx 2.4 \cdot 10^2 \text{ В/см.}$$

$$(|V_0| - E_0 \ll E_{\text{opt}}) \quad (20)$$

Действительно, как мы можем видеть, напряженность буферного поля гораздо меньше напряженности поля оптической ионизации DX-центра ($E_{\text{opt}} \approx 1.3$ эВ) [18].

Также заметим, что основная величина L_{min} , с которой мы оперировали в рамках статистического подхода, совпадает с критическим расстоянием из [18] ($L \approx 70$ Å). Все это подтверждает в общих чертах корректность исходных формул (10), (11), (18) и (19).

Таким образом, статистический подход к туннельной ионизации глубоких центров приводит примерно к тем же результатам, что и многофононный механизм ионизации DX-центров в гетероструктурах [18].

4. Заключение

Основное содержание работы можно резюмировать формулами (10), (11), (18) и (19), уточняющими соответствующие формулы, полученные в работе [1]. Численные оценки (таблица) указывают на наличие вполне определенного расстояния от примесного центра $L_{\text{min}} \approx 5r_B$ ($L_{\text{min}} \approx 5a_0$) до гетеробарьера, начиная с которого асимптотические формулы, полученные в [1], являются достаточно точными. В равной степени это относится и к формулам (10), (11), (18) и (19), полученных на основе этих асимптотик. После усреднения, формулы (1) и (16) Эфроса и др., приобрели среднестатистический смысл (10) и (18). Из формул (10) и (18) следует, что наибольший вклад в суммарный энергетический сдвиг дают примесные центры, локализованные на расстоянии $L = L_{\text{min}}$ от гетерограницы. Этот факт не отражен в асимптотических формулах Эфроса и др. Кроме того, на основе формул Эфроса и др. не представляется возможным развить пред-

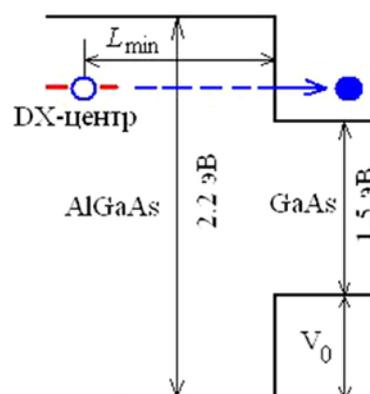


Рис. 2. Гетеропереход I рода (AlGaAs/GaAs). Указан туннельный переход электрона с DX-центра

ставление об эффекте «буферного поля», имеющего сугубо статистический характер.

Эффект «буферного поля» реализуется в случае глубоких примесей [18], при этом отмечается некоторое сходство с квазиэлектрическими полями в варизонных полупроводниках. Для мелких примесей указанный эффект в данной ситуации никогда не реализуется.

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. Иванов М. Г., Меркулов И. А., Эфрос Ал. Л. Энергия и ширина примесного уровня вблизи гетерограницы. *Физика и техника полупроводников*. 1988;22(4): 628–633. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/29200>
2. Бреслер М. С., Гусев О. Б., Михайлова М. П., Шерстнев В. В., Яковлев Ю. П., Ясиевич И. Н. Интерфейсная люминесценция, обусловленная надбарьерным отражением, в изотипной гетероструктуре p-InAs/P-InAsPSb. *Физика и техника полупроводников*. 1991;25(2): 298–306. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/23313>
3. Крючков С. В., Сыроедов Г. А. Ионизация примесных центров в узкозонных полупроводниках переменным электрическим полем. *Физика и техника полупроводников*. 1988;22(9): 1695–1697. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/29445>
4. Глазов С. Ю., Бадикова П. В. Ионизация примесей постоянным электрическим полем в графене с широкой запрещенной зоной. *Журнал нано- и электронной физики*. 2018;10(2): 02020-1–02020-5. [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(2\).02020](https://doi.org/10.21272/jnep.10(2).02020)

5. Béanger M. Study on the use of silicon drift detector to get information on light emitted by luminescent materials. *American Journal of Physics and Applications*. 2019;7(2): 34–42. <https://doi.org/10.11648/j.ajpa.20190702.11>
6. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. *Электронные свойства легированных полупроводников*. М.: Наука; 1979. 416 с.
7. Худяев С. И. Оценки интегралов с помощью средних и некоторые их применения. *Журнал вычислительной математики и математической физики*. 1982;22(2): 280–295.
8. Бычковский Д. Н., Константинов О. В., Царенков Б. В. Фазовый переход диэлектрик-металл: термодинамический аспект проблемы. *Физика и техника полупроводников*. 1995;29(1): 152–161. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/18064>
9. Иمامов Э. З., Колчанова Н. М., Крещук Л. Н., Яссиевич И. Н. Роль рассеяния на мелких нейтральных центрах в кинетических явлениях при низкой температуре. *Физика твердого тела*. 1985;27(1): 69–76.
10. Брудный В. Н. Влияние жесткой радиации на электронные, оптические и рекомбинационные свойства соединений (Al,Ga,In)-P,(Al,Ga)-As и их твердых растворов. *Известия вузов. Физика*. 2013;56(8): 37–39. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20282740>
11. Миронов А. Г., Серов А. С. Энергии и состояния электрона на глубоком примесном уровне в полупроводнике. *Вестник МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия*. 2011;3: 65–69. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16523255>
12. Стыс Л. Е. Механизм туннельной термостимулированной релаксации тока. *Физика и техника полупроводников*. 1989;23(11): 1971–1975. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/29999>
13. Теруков И. Е., Хужакулов Э. С. Электронный обмен между нейтральными и ионизированными центрами германия в PbSe. *Физика и техника полупроводников*. 2005;39(12): 1420–1422. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/5948>
14. Муратов Т. Т. Рекомбинация носителей заряда через возбужденные уровни бора в кремнии при низких температурах. *Физика и техника полупроводников*. 2019;53(12): 1609–1613. <https://doi.org/10.21883/ftp.2019.12.48611.9078>
15. Colston G., Myronov M. Electrical properties of n-type 3C-SiC epilayers *in situ* doped with extremely high levels of phosphorus. *Semiconductor Science and Technology*. 2018;33(10): 1–6. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aade67>
16. Ma N., Jena D. Charge scattering and mobility in atomically thin semiconductors. *Physical Review X*. 2014;4(1): 011043-1–011043-9. <https://doi.org/10.1103/physrevx.4.011043>
17. Мукашев Б. Н., Абдуллин Х. А., Горелкинский Ю. В. Метастабильные и бистабильные дефекты в кремнии. *Успехи физических наук*. 2000;170(2): 143–155.
18. Пахомов А. А. Термоионизация глубоких центров вблизи интерфейса. *Физика твердого тела*. 1992;34(11): 3417–3420. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/22718>

Информация об авторе

Муратов Темура Ташкабаевич, доктор философии ф.-м. н., и/о доцента кафедры «Физики и астрономии» Ташкентского государственного педагогического университета им. Низами, Ташкент, Узбекистан; e-mail: temur-muratov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0905-6620>.

Поступила в редакцию 03.07.2021; одобрена после рецензирования 16.08.2021; принята к публикации 15.09.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.138.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3672>**Анодное поведение германида марганца Mn_5Ge_3 в водном растворе сульфата натрия**

И. Л. Ракитянская✉, Д. А. Мясников, А. Б. Шеин

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Букирева, 15, Пермь 614990, Российская Федерация***Аннотация**

Германиды – интересный класс двухкомпонентных систем, состоящих из металлов и германия. По строению они близки к силицидам металлов, но в то же время имеют ряд характерных свойств. Целью работы являлось установление основных закономерностей кинетики анодного электрохимического поведения германида марганца состава Mn_5Ge_3 в водном растворе Na_2SO_4 .

Электрохимическое поведение германида марганца, полученного методом Чохральского, исследовано методами поляризационных кривых и спектроскопии электрохимического импеданса, а также дополнено данными микроскопических измерений. Аналогичным исследованиям подвергнуты и простые вещества, являющиеся его компонентами: марганец и германий. Установлено, что потенциалоопределяющим компонентом при анодном окислении образца является германий. Процесс пассивации, связанный с образованием на поверхности оксидных плёнок, сопровождается осцилляциями тока, которые появляются вследствие плохой адгезии образующегося оксидного слоя к поверхности, его дефектности и несплошностью. Частично установлен состав оксидного слоя, образующегося в результате поляризации. Установлена зависимость анодного поведения образца от концентрации сульфат ионов: в разбавленных растворах пассивация наступает при более положительных потенциалах, чем в концентрированных. Данный эффект может быть объяснён различным механизмом анодного окисления поверхности в растворах разных концентраций.

Ключевые слова: марганец, германий, германид марганца, оксидные пленки, анодное окисление, импедансная спектроскопия

Благодарности: исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», 2021 г.

Для цитирования: Ракитянская И. Л., Мясников Д. А., Шеин А. Б., Исследование анодного поведения германида марганца Mn_5Ge_3 в водном растворе сульфата натрия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 535–542. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3672>

For citation: Rakityanskaya I. L., Myasnikov D. A., Shein A. B. Anodic behaviour of manganese germanide Mn_5Ge_3 in sodium sulphate aqueous solution. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 535–542. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3672>

✉ Ракитянская Ирина Леонидовна, e-mail: irisa@yandex.ru

© Ракитянская И. Л., Мясников Д. А., Шеин А. Б., 2021



1. Введение

В современном мире большое внимание уделяется поиску новых материалов, обладающих высокой стойкостью к коррозии в широком спектре агрессивных сред. Такими, в частности, являются силициды переходных металлов [1, 2]. Однако изучение германидов тех же самых металлов, близких к силицидам по строению [3], но не обладающих высокой стойкостью к коррозии, также может оказаться интересным, в первую очередь, с целью выяснения механизма растворения систем, состоящих из нескольких компонентов, сильно отличающихся как по физическим, так и по химическим свойствам.

Марганец является довольно активным элементом, поэтому его металлоподобные соединения, в том числе силициды и германиды, обладают свойствами, отличными от подобных систем триады железа, подробно изученных ранее [4]. Существует массив данных, полученных в результате исследования электрохимических процессов, протекающих на силициде Mn_5Si_3 и моносилициде $MnSi$ марганца в кислых электролитах [5–7]. Меньше исследованы эти же двухкомпонентные системы в щелочных средах [8, 9]. На сегодняшний момент данных о поведении силицидов и германидов марганца в водных растворах с рН, близких к 7, недостаточно, хотя большая часть электролитов в различных отраслях промышленности представляют собой именно нейтральные среды. В публикациях в основном присутствуют данные об электрохимическом и коррозионном поведении силицидов металлов различного состава [10–14], в то время как такие исследования для германидов менее распространены [15, 16].

2. Экспериментальная часть

Объектом исследования являлась двойная металлоподобная система – германид марганца состава Mn_5Ge_3 , полученный методом Чохральского [1]. Образец германида был присоединён к медному проводу серебросодержащим токопроводящим клеем. Всё тело электрода, за исключением рабочей поверхности, было изолировано с помощью эпоксидного клея. Площадь электроактивной поверхности составляла 0.15 см^2 .

Подготовка поверхности электрода до эксперимента проводилась следующим образом: электрод механически зачищали и полировали наждачной бумагой, последовательно изменяя её зернистость с 1000 до 2500. Подготовленную поверхность обезжиривали 96 % этиловым

спиртом и ополаскивали дистиллированной и деионизированной водой. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорид-серебрянный электрод. Вспомогательным электродом служила платина.

Для приготовления растворов электролита использовали деионизированную воду ($R = 18.2 \text{ M}\Omega$), полученную в аквадистилляторе Milli-Q Advantage A10 (Германия), и сухой порошок сульфата натрия марки «х.ч.». Исследования проводились в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2. Поляризационные и импедансные измерения проводились на потенциостате-гальваностате Metrohm Autolab PGSTAT302N. Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме при скорости развертки 1 мВ/с и температуре $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Диапазон используемых в импедансных измерениях частот $f (\omega/2\pi)$ — от 100 000 Гц до 0.05 Гц, амплитуда переменного сигнала 10 мВ. До проведения импедансных измерений электрод выдерживался в растворе при соответствующем потенциале до стабильных значений плотности тока. Для обработки импедансных данных использована программа NOVA 2.1.4.

Исследования проводились в условиях естественной аэрации и стационарной диффузии. Перед началом работы ячейку несколько раз промывали водопроводной, дистиллированной и деионизированной водой. В случае сильного загрязнения ячейки продуктами коррозии её промывали горячей хромовой смесью.

Микроскопические измерения осуществлялись с помощью электронного микроскопа Scanning Electron Microscope HITACHI S-3400N с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа BRUKER.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Поляризационные измерения

При изучении электрохимического поведения многокомпонентных систем представляется целесообразным также получение сведений об аналогичном поведении простых веществ, являющихся составными компонентами таких систем в аналогичных условиях. Методом поляризационных кривых было проведено сравнительное исследование анодного поведения марганца, германия и германида марганца в 0.5 M растворе Na_2SO_4 (рис. 1).

Растворение германия в сульфате натрия происходит довольно равномерно, без заметных пиков на анодной кривой. С увеличением

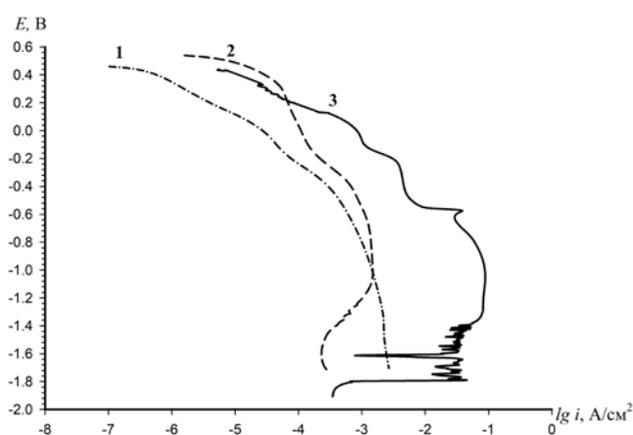


Рис. 1. Поляризационные кривые германида марганца Mn_5Ge_3 и его индивидуальных компонентов в 0.5 М растворе Na_2SO_4 : 1 – Ge; 2 – Mn; 3 – Mn_5Ge_3

анодной поляризации токи увеличиваются, однако скорость возрастания неодинакова на разных участках, что говорит о смене механизма растворения и, возможно, о смене состава продуктов коррозии. Это хорошо согласуется с литературными данными [4, 17], где утверждается, что при анодном растворении германия в водных растворах разного состава может образовываться смесь гидратированных оксидов GeO и GeO_2 , а также метагерманиевая кислота H_2GeO_3 , которые замедляют скорость растворения только в случае накопления достаточно толстого слоя фазового оксида.

Марганец является весьма активным металлом, который при анодной поляризации в водных средах образует множество окисленных форм [18]. Кривая его анодного растворения вполне согласуется с данными диаграммы Пурбе, согласно которой, начиная с потенциала 0.1 В, на поверхности металла последовательно образуются оксиды Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и, наконец, при потенциале 0.8 В, оксид MnO_2 , накопление которого замедляет скорость растворения металла. В 0.5 М растворе сульфата натрия скорости растворения чистых германия и марганца сопоставимы.

Германид марганца Mn_5Ge_3 при анодной поляризации демонстрирует высокую скорость коррозии, которая на 1-2 порядка выше, чем для составляющих его чистых компонентов. Потенциалы свободной коррозии для германия и марганца составили $E_{cor} = -0.46$ В и $E_{cor} = -0.56$ В соответственно, при этом для германида марганца фиксируется $E_{cor} = -0.47$ В, что позволяет предположить, что потенциалопределяющим ком-

понентом является германий. Характеристические потенциалы анодной кривой для германида марганца, при которых происходит смена тафелевского наклона, большей частью совпадают с аналогичными потенциалами для поляризационной кривой германия. Последнее позволяет думать, что в данной ситуации особенности анодных процессов на образце обусловлены в основном его неметаллическим компонентом. Однако при глубокой анодной поляризации на кривой Mn_5Ge_3 появляются пики при потенциалах +0.6 В (пик I) и +1.25 В (пик II), не характерные как для Mn, так и для Ge. Более того, при потенциале +1.4 В начинается довольно продолжительная область осцилляций тока, за которой регистрируется спад плотности тока, и, следовательно, происходит замедление процессов растворения.

Концентрация сульфата натрия влияет на процессы, происходящие при анодном растворении образца (рис. 2). При концентрациях выше 0.5 М наблюдается только зависимость скорости растворения от концентрации, потенциал всех пиков активного растворения остаётся постоянным, снижается лишь его ток. С уменьшением концентрации сульфата натрия до 0.25 М и ниже, потенциалы обоих пиков активного растворения сдвигаются в область более положительных значений, что может быть связано с замедлением процесса растворения во времени из-за снижения электропроводности раствора. Кроме того, сульфаты, не участвуя непосредственно в процессе преобразования поверхности, могут являться его активаторами, и, таким образом, снижение их концентрации способно приводить к диффузионным затруднениям.

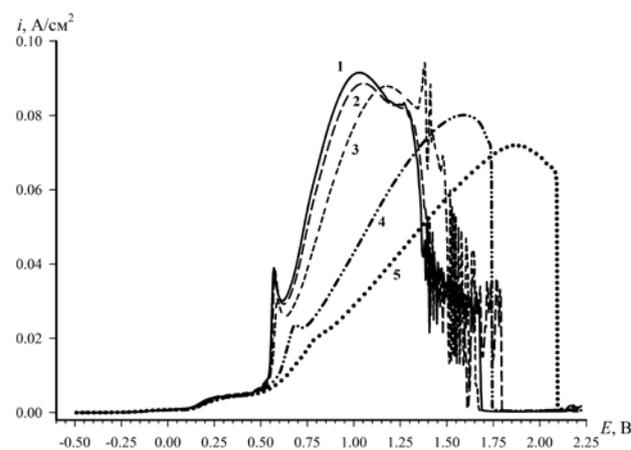


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые для германида марганца Mn_5Ge_3 , полученные в растворах Na_2SO_4 различных концентраций: 1 – 1 М; 2 – 0.5 М; 3 – 0.25 М; 4 – 0.1 М; 5 – 0.05 М

Область осцилляций анодного тока также подвержена влиянию концентрации электролита: с увеличением содержания сульфат-ионов она наблюдается при всё менее положительных потенциалах, и её диапазон расширяется.

3.2. Импедансные измерения

На рис. 3 приведены графики Найквиста при соответствующих потенциалах в растворе 0.5 М сульфата натрия. По мере сдвига потенциала в область более положительных значений график принимает вид двух четко разделенных полуокружностей и индуктивной дуги.

В диапазоне потенциалов -0.1 до 0.8 В импеданс системы понижается, затем несколько возрастая в области активно-пассивного перехода. Сложный характер кривой отражает многостадийный характер процесса поляризации:

подобные графики характерны для электродов, отличающихся многообразием адсорбированных продуктов коррозии [19]. Это подтверждает сделанные ранее предположения об образовании на поверхности образца оксидного слоя. На всех спектрах ВЧ-полуокружность отвечает процессам, происходящим на гидратированной оксидной пленке и границе раздела между ней и электролитом, в то время как НЧ-полуокружность характеризует границу раздела оксидная пленка – поверхность электрода.

Появление ВЧ псевдодуги может быть связано с несколькими факторами, в первую очередь, с явлением дисперсии емкости, происходящей из-за особенностей измерительной системы. Зачастую подобные явления возникают из-за недостатков электрода сравнения и конструкции ячейки. В данном случае эта часть спектра явля-

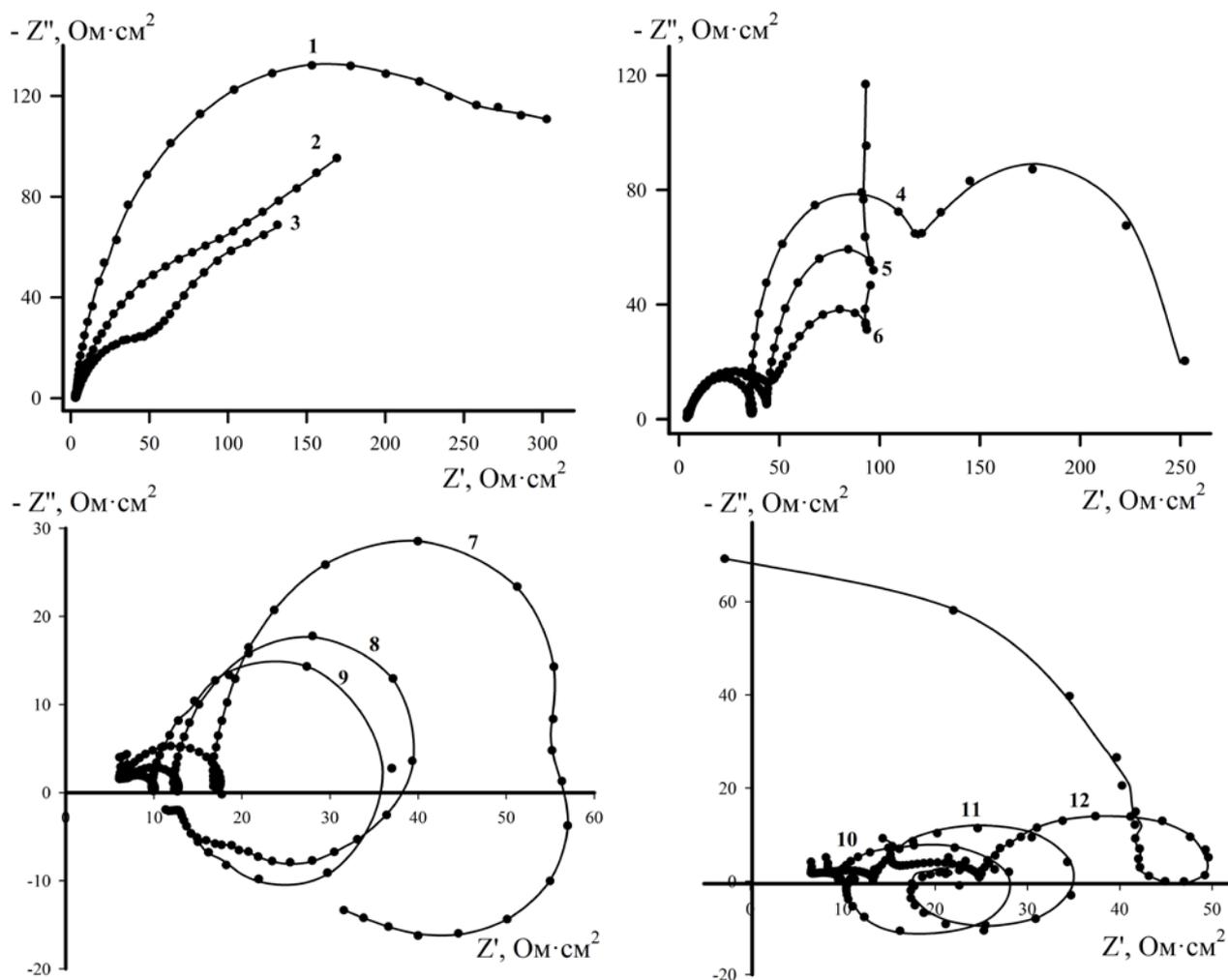


Рис. 3. Графики Найквиста для германита марганца Mn_5Ge_3 в 0.5 М растворе Na_2SO_4 при потенциалах: 1 – -0.1 В; 2 – 0 В; 3 – $+0.1$ В; 4 – $+0.2$ В; 5 – $+0.3$ В; 6 – $+0.4$ В; 7 – $+0.5$ В; 8 – $+0.6$ В; 9 – $+0.7$ В; 10 – $+0.8$ В; 11 – $+0.9$ В; 12 – $+1$ В

ется артефактом, поэтому при анализе спектров она не учитывалась [20, 21].

На всех спектрах импеданса между двумя полуокружностями присутствует постепенно смещающаяся вправо индуктивная петля, которая согласно [22] связана с увеличением шероховатости поверхности и стабилизацией оксидного слоя, содержащего адсорбированные анионы. Шероховатость поверхности предположительно увеличивается благодаря образованию микропор вследствие ускорения диффузии частиц SO_4^{2-} в оксидном слое.

Прямая линия на графике Найквиста получена с помощью схемы Фойта. Все спектры характеризуются двумя положительными временными константами, которые могут оцениваться на достоверность с помощью соотношений Крамера – Кронига. Индуктивная составляющая спектра характеризуется отрицательной временной константой, поэтому эта часть спектра не может оцениваться на достоверность по соотношениям Крамера – Кронига. По мере изменения ампли-

туды переменного сигнала до 5 и 3 мВ графики спектров импеданса не изменяются.

В связи с многостадийностью процесса проведен анализ спектров импеданса по характеристическим частотам f , которые найдены по точкам перегиба на комплексной плоскости. На рис. 4 отображена зависимость характеристических частот от приложенного анодного потенциала.

Частота f_1 , соответствующая первой полуокружности и характеризующая процесс переноса заряда в системе электрод – оксидная пленка, возрастает с повышением потенциала во много раз быстрее, чем частоты f_2 и f_3 , которые соответствуют второй полуокружности и петле индуктивности соответственно. В свою очередь, частоты f_2 и f_3 тоже растут с повышением потенциала до 0.8 В, при котором начинается область активно-пассивного перехода. Рост этих характеристик связан с накоплением толстого слоя труднорастворимых поверхностных соединений, которые затрудняют процесс удаления продуктов

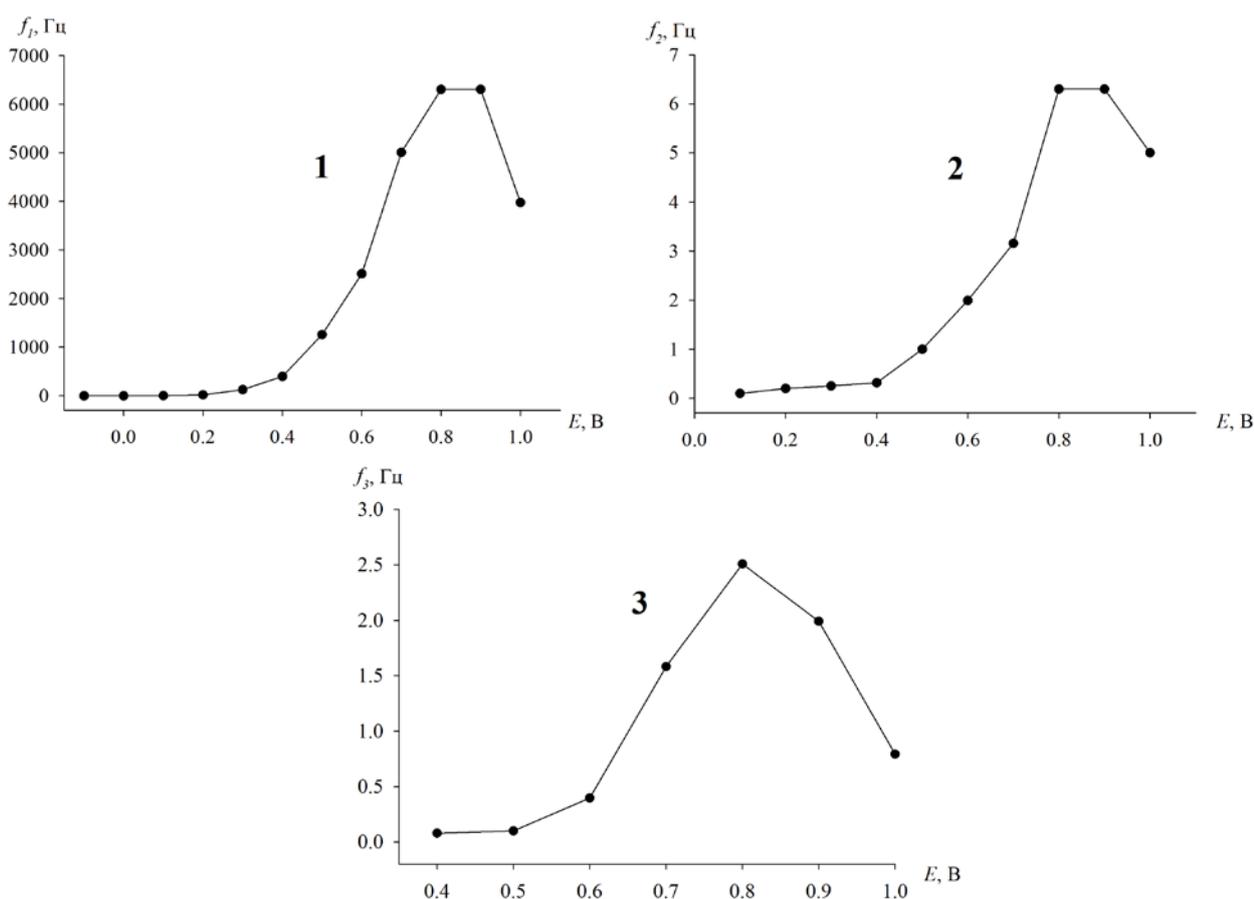


Рис. 4. Характеристические частоты для Mn_5Ge_3 -электрода в 0.5 М растворе Na_2SO_4 при различных анодных потенциалах. 1 – ВЧ-полуокружность, 2 – НЧ-полуокружность, 3 – НЧ-индуктивность

реакции от электрода. При дальнейшем сдвиге потенциала в анодную область эти частоты снижаются вследствие того, что слой образующихся интермедиатов начинает растрескиваться.

Заметнее всего с увеличением потенциала изменяется первая временная константа, характеризующая ВЧ-полуокружность. Диаметры ВЧ- и НЧ-полуокружностей уменьшаются с ростом потенциала, что свидетельствует об увеличении интенсивности процесса окисления. Произведения $i \cdot R$ представлены на рис. 5.

Для ВЧ-полуокружности $i \cdot R$ произведение монотонно возрастает, начиная от $E = 0.4$ В. Для НЧ-полуокружности $i \cdot R$ произведение также возрастает, но более плавно, чем для ВЧ-полуокружности. Это означает, что процесс накопления поверхностной пленки несколько снижает возможную скорость окисления.

3.3. Микроскопические исследования структуры

Для оценки состава и структуры поверхностного слоя после поляризации получены микрофотографии поверхности и проведен микрорентгеноспектральный анализ. При выдерживании электрода в потенциостатическом режиме в течение десяти минут на его поверхности формировался оксидный слой, который в дальнейшем начинал отслаиваться, что особенно заметно при извлечении электрода из раствора электролита.

На микрофотографии, полученной при потенциостатическом выдерживании электрода в области анодного пика при $E = 0.6$ В (рис. 6), можно увидеть морфологию образовавшегося слоя: на электроде присутствуют как свободные от продуктов окисления участки, так и участки

с отслаивающейся пленкой. Рентгеноспектральный микроанализ пленки показал, что она состоит из германия и кислорода в атомном соотношении 1:1. Нужно учитывать то, что гидратированная форма продуктов окисления на воздухе переходит в более стабильные формы оксидов. В связи с этим, микрорентгеноспектральный анализ показал наличие только оксида германия в составе пленки и полное отсутствие марганца.

На микрофотографии, полученной при поляризации до $E = 1.8$ В (рис. 7), хорошо заметна толстая оксидная пленка. По данным микрорентгеноспектрального анализа она также состоит только из оксида германия, однако является более плотной. Оксиды марганца могут образовываться при высоких положительных потенциалах, но с помощью данного метода анализа их обнаружить не удалось.

4. Выводы

Германид марганца весьма нестоек к анодному окислению в растворе сульфата натрия. Механизм анодного растворения включает в себя несколько стадий с адсорбцией промежуточных интермедиатов. Наиболее вероятно, что в нейтральной среде высокая скорость окисления Mn_5Ge_3 связана с равномерным растворением обоих компонентов, но лишь до потенциала -0.45 В. При более глубокой анодной поляризации происходит обеднение поверхностного слоя марганцем из-за его селективного растворения из-под одновременно образующегося слоя оксидов германия. Таким образом, пассивация германида марганца при высоких потенциалах обуславливается неметаллической компонен-

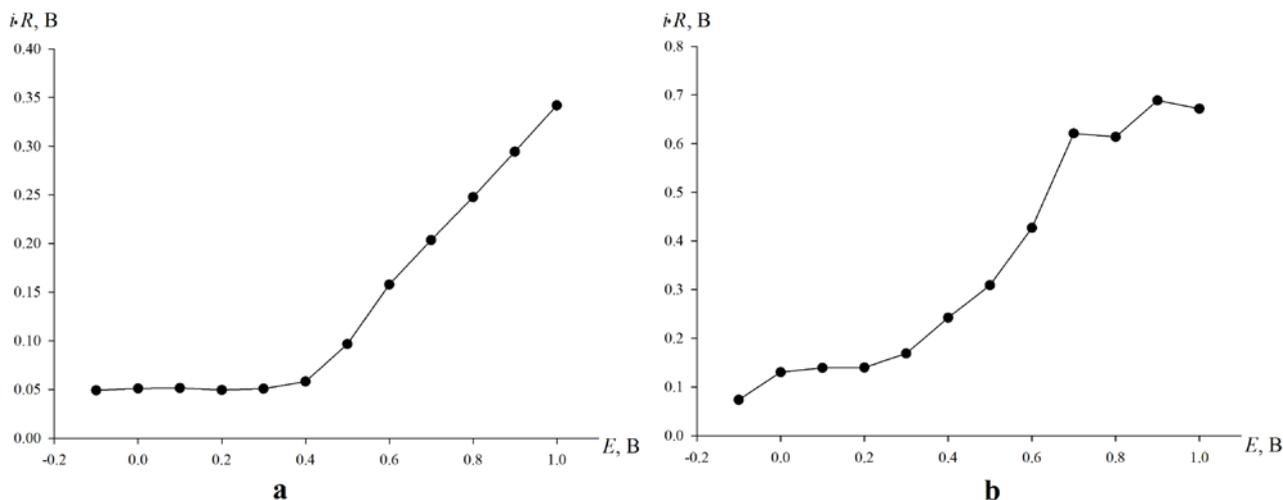


Рис. 5. Зависимость произведения iR от потенциала для Mn_5Ge_3 -электрода в 0.5 М растворе Na_2SO_4 : а – для ВЧ-полуокружности, б – для НЧ-полуокружности



Рис. 6. Микрофотография поверхности Mn_5Ge_3 после анодной поляризации при $E = +0.6$ В в 0.5 М растворе Na_2SO_4 в течение 10 минут

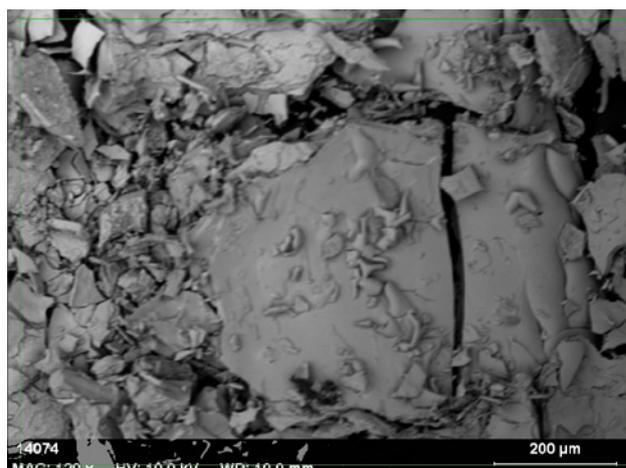


Рис. 7. Микрофотография поверхности Mn_5Ge_3 после анодной поляризации при $E = +1.8$ В в 0.5 М растворе Na_2SO_4 в течение 10 минут

той образца, при этом реакция контролируется диффузией марганца, который селективно ионизируется через продукты окисления германия.

Заявленный вклад авторов

Ракитянская И. Л. – концепция исследования, выбор методик исследования, написание текста, итоговые выводы. Мясников Д. А. – проведение исследования, написание обзора и текста. Шеин А. Б. – общее научное руководство процессом, 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. Шеин А. Б. *Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов*. Пермь: Перм. гос. ун-т; 2009. 269 с.
2. Shein A. B. Corrosion-electrochemical behavior of iron family silicides in various electrolytes. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2010;46(4): 479–488. <https://doi.org/10.1134/S2070205110040155>
3. Гладышевский Е. И. *Кристаллохимия силицидов и германидов*. М.: Металлургия; 1971. 296 с.
4. Шеин А. Б., Ракитянская И. Л., Вилесов С. П. Влияние состава коррозионной среды на анодное растворение силицидов металлов триады железа. *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология*. 2010;53(2): 81–83. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12973914>

5. Окунева Т. Г., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Анодные процессы на Mn_5Si_3 электроде в кислых средах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(3): 383–393 <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/147>
6. Shein A. B., Zubova E. N. Electrochemical behavior of manganese silicides in sulfuric acid solution. *Protection of Metals*. 2005;41(3): 234–242. <https://doi.org/10.1007/s11124-005-0034-z>
7. Полковников И. С., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Импеданс анодных процессов на Mn_5Si_3 -электроде в серноокислом фторидсодержащем электролите. *Вестник Пермского университета. Серия Химия*. 2017;7(3): 250–258. Режим доступа: <http://press.psu.ru/index.php/chem/article/view/834>
8. Полковников И. С., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Анодные процессы на Mn_5Si_3 электроде в щелочном электролите. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 26–134. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/723>
9. Полковников И. С., Шайдуллина А. Р., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Анодные процессы на моносилициде марганца в растворах гидроксида натрия. *Вестник Пермского университета. Серия Химия*. 2018;8(3): 325–340. <http://dx.doi.org/10.17072/2223-1838-2018-3-325-341>
10. Gonzalez-Rodriguez J. G., Rosales I., Casales M., Serna S., Martinez L. Corrosion performance of molybdenum silicides in acid solutions. *Materials Science and Engineering: A*. 2004;371(1-2): 217–221. <http://doi:10.1016/j.msea.2003.11.041>
11. Chen H., Ma Q., Shao X., Ma J., Huang B. X. Corrosion and microstructure of the metal silicide $(Mo_{1-x}Nb_x)_5Si_3$. *Corrosion Science*. 2013;70: 152–160. <http://doi:10.1016/j.corsci.2013.01.024>

12. Lopez-Sesenes R. Effect of crystallographic orientation on the corrosion behavior of Mo_5Si single crystals in NaCl solution. *International Journal of Electrochemical Science*. 2018;13(5): 4827–4840. <https://doi.org/10.20964/2018.05.31>
13. Pan Y., Wang P., Zhang C.-M. Structure, mechanical, electronic and thermodynamic properties of Mo_5Si_3 from first-principles calculations. *Ceramics International*. 2018;44(11): 12357–12362. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.023>
14. Wang D., Li P., Kang K., Zhang C., Yin J., Jiang M., Zeng X. Corrosion behaviors of $Cr_{13}Ni_5Si_2$ based composite coatings prepared by laser-induction hybrid cladding. *Surface and Coatings Technology*. 2016;300: 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.040>
15. Shein A. B., Aitov R. G. Electrochemical behaviour of eutectic metal-germanium alloys in sulphuric acid. *Electrochimica Acta*. 1991;36(8): 1247–1251. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)80002-p](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)80002-p)
16. Shein A. B. Anodic dissolution of iron and cobalt germanides in an alkaline electrolyte. *Protection of Metals*. 2000;36(4): 344–346. <https://doi.org/10.1007/bf02758505>
17. Тананаев И. В., Шпирт М. Я. *Химия германия*. М.: Химия; 1967. 452 с.
18. Rabe M., Toparli C., Chen Y.-H., Kasian O., Mayrhofer K. J. J., Erbe A. Alkaline manganese electrochemistry studied by in situ and operando spectroscopic methods - metal dissolution, oxide formation and oxygen evolution. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019;21(20): 10457–10469. <https://doi.org/10.1039/c9cp00911f>
19. Kichigin V. I., Shein A. B. Potentiostatic and impedance spectroscopic studies of the anodic behavior of cobalt silicides in fluoride-containing acidic solutions. *Corrosion Science*. 2019;159: 108–124. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108124>
20. Tran A.-T., Huet F., Ngo K., Rousseau P. Artefacts in electrochemical impedance measurement in electrolytic solutions due to the reference electrode. *Electrochimica Acta*. 2011;56(23): 8034–8039. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.088>
21. Cruz C., Lima T., Soares M., Freitas E., Fujiwara E., Garcia A., Cheung N. Effect of microstructure features on the corrosion behavior of the Sn-2.1 wt%Mg solder alloy. *Electronic Material Letters*. 2020;16: 276–292. <https://doi.org/10.1007/s13391-020-00202-7>
22. Cui Y.-Y., Bu R.-T., Wang D.-Y., Wang Y.-J. Effects of direct stray current on the performance of cathodic disbonding epoxy powder coatings. *Petroleum Science*. 2019;16: 1417–1429. <https://doi.org/10.1007/s12182-019-00381-5>
23. Ракитянская И. Л., Мозжегорова К. Ю., Ерженков М. В. Анодное поведение силицидо-германидов марганца разного состава в среде 1М NaOH. Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2018;8(3): 342–347. Режим доступа: <http://press.psu.ru/index.php/chem/article/view/1517>

Информация об авторах

Ракитянская Ирина Леонидовна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Российская Федерация; e-mail: irisa@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9963-2937>.

Мясников Данил Александрович, магистрант кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Российская Федерация; e-mail: bzhendzhishchakevich@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8889-9580>.

Шеин Анатолий Борисович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Российская Федерация; e-mail: ashein@psu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>.

Поступила в редакцию: 06.04.2021; одобрена после рецензирования 30.04.2021; принята к публикации 15.09.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.21

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3673>

Процессы комплексообразования в водных растворах « $\text{PbCl}_2\text{-N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » при осаждении пленок сульфида свинца

В. Н. Семенов^{1✉}, В. В. Волков², Н. В. Переслыцких¹

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

²Воронежский государственный технический университет,
Московский пр., 14, Воронеж 394026, Российская Федерация

Аннотация

В настоящей работе предложен новый подход к оценке процессов комплексообразования в водных растворах на примере взаимодействия хлорида свинца с тиокарбамидом. Целью настоящей работы являлось изучение процессов комплексообразования в водных растворах « $\text{PbCl}_2\text{-N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » и определение областей доминирования тиокарбамидных координационных соединений, являющимися прекурсорами при осаждении пленок сульфида свинца.

На основании построенных в трехмерном пространстве диаграмм и сечений линий равных долей найдены области доминирования всех комплексных форм, существующих в рассматриваемом растворе. Такое графическое изображение наиболее информативно, так как позволяет выбрать концентрационные интервалы преобладания определенных координационных соединений, особенно тиокарбамидных комплексов, являющихся прекурсорами при осаждении пленок сульфида свинца. Было показано, что увеличение концентрации $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ приводит к возрастанию суммарной доли тиокарбамидных комплексов: для двукратного избытка $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ её доля составляет 0.25, для трехкратного – 0.35, для четырехкратного – 0.5, для пятикратного – 0.7.

Ключевые слова: распределительные диаграммы, комплексообразование, тиокарбамид, хлорид свинца, координационные соединения

Для цитирования: Семенов В. Н., Волков В. В., Переслыцких Н. В. Процессы комплексообразования в водных растворах « $\text{PbCl}_2\text{-N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » при осаждении пленок сульфида свинца. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 543–000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3673>

For citation: Semenov V. N., Volkov V. V., Pereslytskikh N. V. Complexation processes in “ $\text{PbCl}_2\text{-N}_2\text{H}_4\text{CS}$ ” aqueous solutions during deposition of lead sulphide films. *kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 543–000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3673>

✉ Семенов Виктор Николаевич, e-mail: semenov@chem.vsu.ru

© Семенов В. Н., Волков В. В., Переслыцких Н. В., 2021



1. Введение

Традиционно при получении фоточувствительных слоев PbS для ближней и средней ИК-области спектра используют высокотемпературные методы синтеза и вакуумные технологии, требующие сложного и дорогостоящего оборудования. Это обуславливает высокую коммерческую стоимость изготовленных на их основе тонкопленочных детекторов. Поэтому разработка новых дешевых технологий получения таких фоточувствительных слоев на основе сульфида свинца с уникальными свойствами [1–3] остается перспективной задачей.

Одним из таких способов является метод распыления аэрозоля растворов тиокарбамидных координационных соединений (ТКС) на нагреваемую подложку [4], основанный на термодеструкции этих комплексов [5].

В работе [6] были приведены все ионные равновесия, существующие в водном растворе хлорида свинца и тиокарбамида (ТМ), и на их основе рассчитаны равновесные концентрации [Pb²⁺], [ТМ] и [Cl⁻] при заданных исходных C_{Pb²⁺} и C_{ТМ}. Далее по этим данным определяли равновесные концентрации комплексных ионов. Используя полученные данные, находили доли этих комплексных форм и строили распределительные диаграммы (было построено около 100 вариантов таких диаграмм). Процесс построения диаграмм очень трудоемкий и ими неудобно поль-

зоваться для сопоставления и анализа процессов комплексообразования в разных концентрационных интервалах. Для получения более наглядной картины нами было предложено построение трехмерных распределительных диаграмм и сечений линий равных долей для конкретных комплексных форм. Целью настоящей работы являлось изучение процессов комплексообразования в водных растворах «PbCl₂-N₂H₄CS» и определение областей доминирования ТКС, являющимися прекурсорами при осаждении пленок сульфида свинца.

2. Моделирование

Построение срезов концентрационных зависимостей долей присутствующих в растворе комплексных форм осуществлялось с использованием прикладного пакета COMSOL Multiphysics методом Ньютона – Рафсона [7]. Таким образом, были построены диаграммы для всех существующих в водном растворе «PbCl₂-N₂H₄CS» 15 комплексных форм. Использование исходных (аналитических), а не равновесных концентраций, дает возможность реально оценить процесс комплексообразования.

Анализируя полученные для всех координационных соединений диаграммы в трехмерном пространстве и построенные на их основе сечения, были найдены концентрационные области существования этих комплексных форм (табл. 1).

Таблица 1. Доли комплексных форм, преобладающих в определенном концентрационном интервале, в системе PbCl₂-N₂H₄CS

Комплексная форма	Максимальная доля комплексов в растворе	Интервалы существования максимальных долей комплексов, моль/л	
		C _{ТМ}	C _{Pb²⁺}
Pb(H ₂ O) _n ²⁺	1.00	1·10 ⁻⁵ –2·10 ⁻²	1·10 ⁻⁵ –2·10 ⁻³
PbTM ²⁺	0.08	2·10 ⁻² –4·10 ⁻²	1·10 ⁻⁵ –3·10 ⁻³
PbTM ₂ ²⁺	0.025	3·10 ⁻² –5·10 ⁻²	1·10 ⁻⁵ –4·10 ⁻³
PbTM ₃ ²⁺	0.06	4·10 ⁻² –8·10 ⁻²	1·10 ⁻⁵ –8·10 ⁻³
PbTM ₄ ²⁺	1.00	8·10 ⁻² –1	1·10 ⁻⁵ –2·10 ⁻¹
PbCl ⁺	0.6	1·10 ⁻⁵ –8·10 ⁻²	2·10 ⁻² –3·10 ⁻¹
PbCl ₂	0.6	1·10 ⁻⁵ –1	5·10 ⁻¹ –1
PbCl ₃ ⁻	0.13	7·10 ⁻¹ –1	8·10 ⁻¹ –1
PbCl ₄ ²⁻	0.01	9·10 ⁻¹ –1	6·10 ⁻¹ –7·10 ⁻¹
PbTMC ⁺	0.07	6·10 ⁻² –3·10 ⁻¹	2·10 ⁻² –2·10 ⁻¹
PbTMC ₂	0.08	7·10 ⁻¹ –1	4·10 ⁻¹ –1
PbTMC ₃ ⁻	0.04	9·10 ⁻¹ –1	6·10 ⁻¹ –1
PbTM ₂ Cl ⁺	0.04	2·10 ⁻¹ –4·10 ⁻¹	8·10 ⁻² –2·10 ⁻¹
PbTM ₃ Cl ⁺	0.3	7·10 ⁻¹ –1	2·10 ⁻¹ –4·10 ⁻¹
PbTM ₂ Cl ₂	0.1	9·10 ⁻¹ –1	4·10 ⁻¹ –7·10 ⁻¹

Как видно из этих результатов, в водном растворе «PbCl₂-N₂H₄CS» доминируют комплексы: Pb(H₂O)_n²⁺, PbTM₄²⁺, PbCl⁺, PbCl₂ и PbTM₃Cl⁺. Их доли (а) составляют более 0.3. Из однороднолигандных ТКС наиболее устойчивым является комплексный ион PbTM₄²⁺. Из тиокарбамидных комплексов, помимо указанных выше, сравнительно устойчивы формы PbTM²⁺, PbTM₃²⁺, PbTMCl⁺, PbTMCl₂ и PbTM₂Cl₂. Доля их присутствия в растворе превышает 0.05. Максимальная доля однороднолигандных ТКС возрастает в ряду: PbTM₂²⁺ < PbTM₃²⁺ < PbTM²⁺ < PbTM₄²⁺, для разнолигандных: PbTMCl₃⁺ ≤ PbTM₂Cl⁺ < PbTM₂Cl₂ < PbTM₃Cl⁺. В качестве иллюстрации в настоящей работе представлены диаграммы и их сечения для четырех ТКС (рис. 1–4).

По данным [8] растворимость PbCl₂ при 25 °С составляет 4·10⁻² моль/л. Поэтому, рассматривая на рис. 1(б) – 4(б) сечения линий равных долей, можно отметить, что в исходном растворе доля комплексов [PbTM₂Cl₂] очень мала (рис. 4б), в то время как комплексные формы PbTM₄²⁺, PbTMCl⁺ и PbTM₃Cl⁺ реально существуют. В табл. 2 приведена зависимость долей образующихся ТКС от концентрации тиокарбамида при постоянной концентрации хлорида свинца (2·10⁻² моль/л). Расчет проведен на основании построенных распределительных диаграмм.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что суммарная доля тиокарбамидных комплексов, являющихся поставщиком сульфида свинца, для двукратного избытка N₂H₄CS составляет 0.25, для

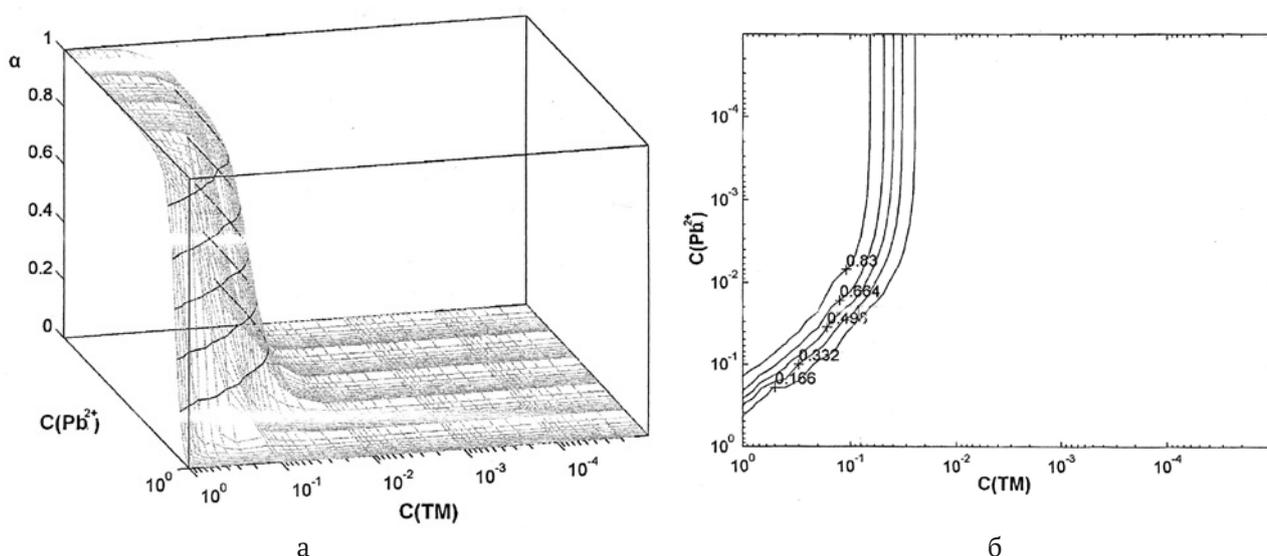


Рис. 1. Трехмерные распределительные диаграммы (а) и линии равных долей (б) для комплекса PbTM₄²⁺

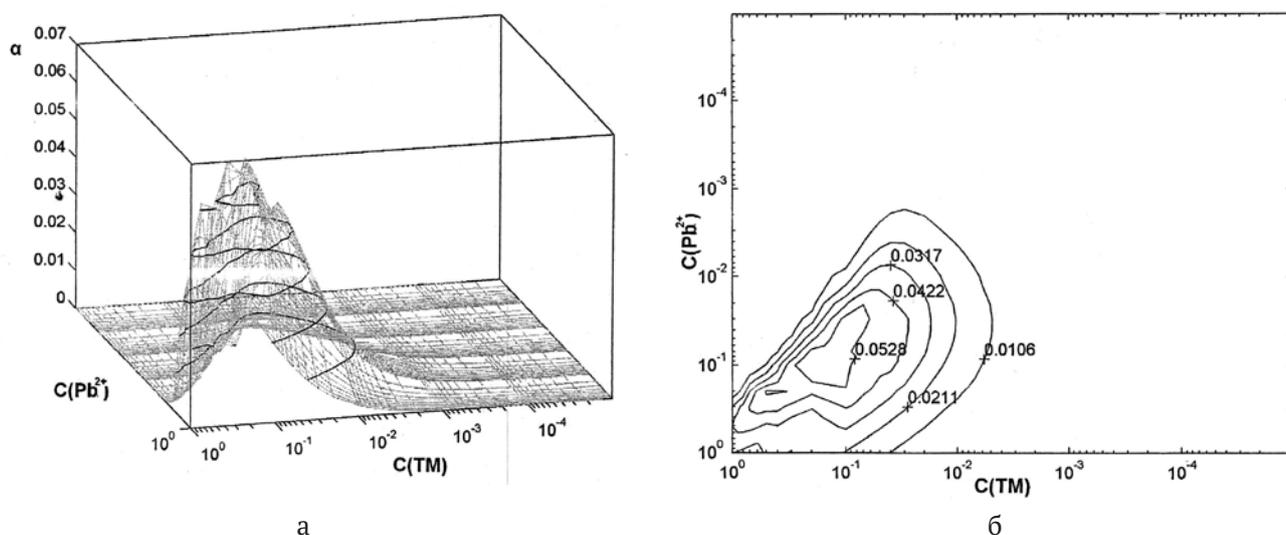


Рис. 2. Трехмерные распределительные диаграммы (а) и линии равных долей (б) для комплекса PbTMCl⁺

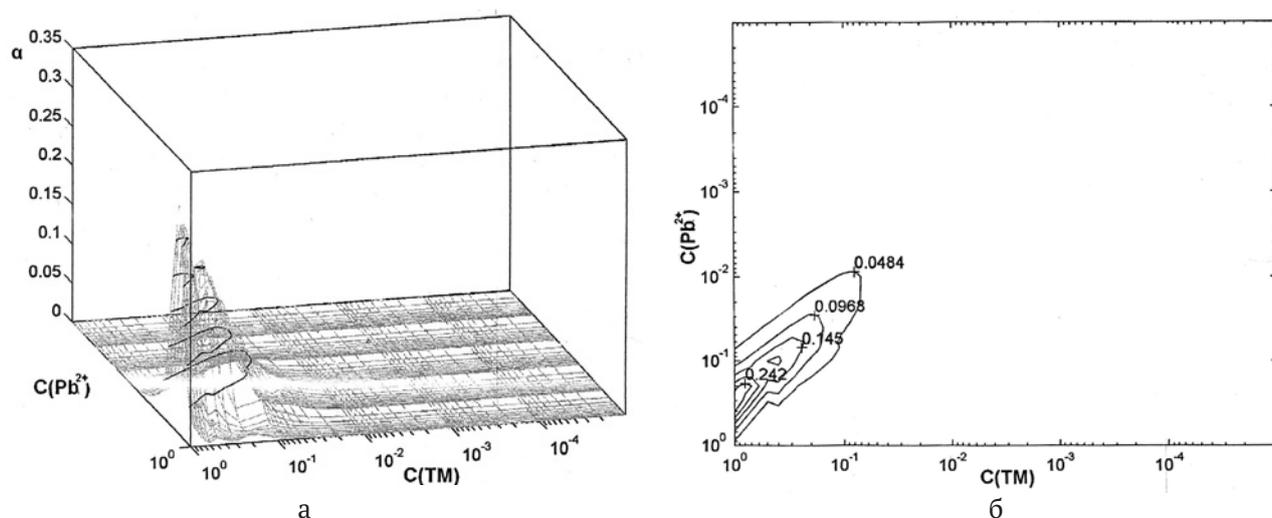


Рис. 3. Трехмерные распределительные диаграммы (а) и линии равных долей (б) для комплекса PbTM₃Cl⁺

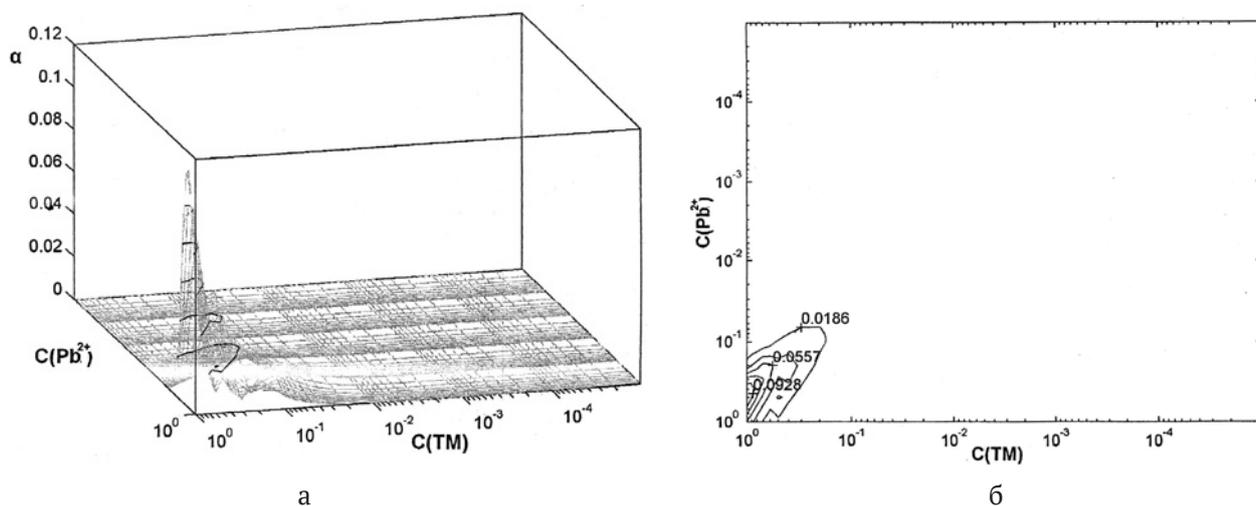


Рис. 4. Трехмерные распределительные диаграммы (а) и линии равных долей (б) для комплекса PbTM₂Cl₂

Таблица 2. Образование тиокарбамидных комплексов в зависимости от концентрации тиокарбамида

C _{TM}	Доли комплексов							Суммарная доля ТМ комплексов
	PbTM ₄ ²⁺	PbTM ₃ ²⁺	PbTM ₂ ²⁺	PbTM ²⁺	PbTMCl ⁺	PbTM ₂ Cl ⁺	PbTM ₃ Cl ⁺	
0.02	0.12	0.0001	0.003	0.03	0.04	0.007	0.001	0.2
0.04	0.14	0.01	0.007	0.04	0.04	0.01	0.001	0.25
0.06	0.17	0.02	0.01	0.04	0.045	0.02	0.04	0.35
0.08	0.33	0.03	0.01	0.02	0.05	0.02	0.05	0.51
0.1	0.5	0.04	0.01	0.03	0.04	0.02	0.07	0.71

трехкратного – 0.35, для четырехкратного – 0.5, для пятикратного – 0.7. В процессе комплексообразования тиокарбамид, являющейся амбидентатным лигандом, координируется через атом серы. В результате термодеструкции ТКС основным твердофазным продуктом является сульфид свинца. Таким образом процесс полу-

чения PbS протекает через стадию формирования тиокарбамидного комплекса. Рентгенофазовый анализ указывает на осаждение сульфида свинца кубической структуры [9]. Следует отметить, что доля аква- и хлоридных комплексов (0.6) довольно высока (табл. 1), поэтому концентрационные интервалы C_{TM} = 1·10⁻⁵–1·10⁻

¹ и $C_{\text{PbCl}_2} = 1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л непригодны для осаждения пленок PbS.

3. Заключение

На основании построенных в трехмерном пространстве диаграмм и линий сечений равных долей для водных растворов «PbCl₂-N₂H₄CS» определены области доминирования различных комплексных форм, образующихся в процессе комплексообразования. Показано, что в растворе доминируют комплексные формы: Pb(H₂O)_n²⁺, PbTM₄²⁺, PbCl⁺, PbCl₂ и PbTM₃Cl⁺. Максимальная доля однороднолигандных ТКС возрастает в ряду PbTM₂²⁺ < PbTM₃²⁺ < PbTM₂²⁺ < PbTM₄²⁺, для разнолигандных PbTMCl₃ < PbTM₂Cl⁺ < PbTM₂Cl₂ < PbTM₃Cl⁺. Эти тиокарбамидные координационные соединения являются прекурсорами при осаждении пленок сульфида свинца, причем при увеличении концентрации N₂H₄CS в исходном растворе их доля резко возрастает.

Список литературы

1. Сермакашева Н. Л., Новиков Г. Ф., Шульга Ю. М., Семенов В. Н. СВЧ фотопроводимость и фотоэлектрический эффект в тонких пленках, PbS, полученные из тиомочевинных координационных соединений. *Физика и техника полупроводников*. 2004;38(4): 395-400. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20333821>
2. Mohsen Cheraghizade, Ramin Yousefi, Farid Jamali-Sheini, Abdolhossein Sa'aedi. Comparative study of Raman properties of various lead sulfide morphologies. *Majlesi Journal of Telecommunication Devices*. 2013;2(1): 163–166. Режим доступа: <http://journals.iaumajlesi.ac.ir/td/index/index.php/td/article/view/90>
3. Садовников С. И., Гусев А. И., Ремпель А. А. *Полупроводниковые наноструктуры сульфидов свинца, кадмия и серебра*. М: Физмалит; 2018. 464 с.
4. Наумов А. В., Семенов В. Н., Авербах Е. М. Тиомочевинные координационные соединения в процессах синтеза сульфидов металлов. *Химическая промышленность*. 2003;80(2): 17–26. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23712470>

5. Угай Я. А., Семенов В. Н., Шамшеева И. Л. Исследование термического разложения дихлоридиомочевина кадмия (II). *Журнал общей химии*. 1986;56(9): 1945–1950. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28890314>

6. Семенов В. Н., Овечкина Н. М., Волков В. В. Распределительные диаграммы комплексных форм в водном растворе «PbCl₂-N₂H₄CS». *Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2009;2: 59–63. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12992204>

7. Малоземов В. Н., Тамасян Г. Ш. О направлении наискорейшего спуска. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления*. 2019; 15(4): 489–501. <https://doi.org/10.21638/11702/spbu10.2019.406>

8. Волков А. И., Жарский И. М. *Большой химический справочник*. М.: Современная школа. 2005. 608 с.

9. Семенов В. Н., Овечкина Н. М. Формирование пленок SnS, SnS₂ и PbS из тиомочевинных координационных соединений. *Журнал прикладной химии*. 2011;84(12): 1950-1956. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=43824129>

Информация об авторах

Семенов Виктор Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: semenov@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>.

Волков Виталий Витальевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры строительной механики Воронежский государственный технологический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kotlac@yandex.ru.

Переслыцких Наталья Владимировна, магистр кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: deanery@chem.vsu.ru.

Поступила в редакцию 22.08.2021; одобрена после рецензирования 15.10.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.478-03; 54.057

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3674>

Синтез, структура и фотофентоноподобная активность мезопористых нанокompозитов $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$

А. С. Сероглазова^{1,2✉}, М. И. Чебаненко², В. И. Попков²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург 190013, Российская Федерация

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

Аннотация

Пористые нанокompозиты на основе $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ были синтезированы методом глицин-нитратного горения с различным массовым содержанием TiO_2 (0-7.5 %) и последующей термообработкой на воздухе. Результаты рентгенофазового анализа и Рамановской спектроскопии показали наличие TiO_2 в виде ультрадисперсной фазы структурно близкой к анатазу. Морфология, удельная поверхность и пористая структура полученных порошков была охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии и адсорбционно-структурного анализа, по результатам которых установлено, что образцы имеют пенообразную мезопористую структуру. Площадь удельной поверхности и средний размер пор находятся в диапазоне 7.6–17.8 м²/г и 7.2–15.2 нм соответственно и меняются в зависимости от содержания TiO_2 . Оптические свойства нанокompозитов были исследованы методом УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения, по результатам которой определена энергия запрещенной зоны, находящаяся в диапазоне значений 2.11–2.26 эВ. Фотокаталитическая активность нанокompозитов $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ была исследована в процессе фотофентоноподобной деградации метилового фиолетового под действием видимого света. Было показано, что максимальная константа скорости реакции составляет 0.095 мин⁻¹, что в десятки раз выше, чем для известных аналогов на основе ортоферритов. Полученные фотокатализаторы также характеризуются высокой циклической стабильностью работы. На основании проведенных исследований полученные пористые нанокompозиты $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ могут рассматриваться в качестве перспективной основы фотокатализаторов для продвинутых окислительных процессов очистки водных сред от органических загрязнителей.

Ключевые слова: синтез растворным горением, ортоферрит празеодима, диоксид титана, нанокompозиты, фотокатализаторы, фентоноподобные реакции

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации МК-795.2021.1.3. Исследования методами порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института.

Для цитирования: Сероглазова А. С., Чебаненко М. И., Попков В. И. Синтез, структура и фотофентоноподобная активность мезопористых нанокompозитов $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$. *Конденсированные фазы и межфазные границы*. 2021;(23)4: 548–560. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3674>

For citation: Seroglazova A. S., Chebanenko M. I., Popkov V. I. Synthesis, structure, and photo-Fenton activity of $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ mesoporous nanocomposites. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 548–560. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3674>

✉ Сероглазова Анна Сергеевна, e-mail: annaseroglazova@yandex.ru

© Сероглазова А. С., Чебаненко М. И., Попков В. И., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Как известно, большинство производств по изготовлению пластмасс, тканей, бумаги, резины используют различные красители и органические вещества, приводящие не только к загрязнению окружающей среды, но и к развитию различных заболеваний у человека, поскольку они зачастую являются канцерогенами и/или высокотоксичными соединениями. Традиционные методы удаления органических красителей, такие как адсорбция, фильтрация, озонирующая фильтрация, электрохимия, использующиеся в современных производствах довольно эффективны, но все же не позволяют достичь полного разложения органических красителей из-за их сложной ароматической структуры, устойчивой к различным факторам окружающей среды, в том числе к окислению. Поэтому в настоящее время появилась острая необходимость в разработке альтернативных, например, фотокаталитических методов очистки вод с использованием экологически безопасных фотокатализаторов, позволяющих максимально эффективно разрушать токсичные органические вещества под действием видимого света.

Ортоферриты относятся к классу сложных оксидов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) и железа с общей химической формулой $RFeO_3$ ($R = Sc, Y, Ln$), имеющих искаженную перовскитоподобную структуру с пространственной группой $Pbnm/Pnma$ [1–4]. В последнее время наблюдается повышенный интерес к изучению ортоферритов РЗЭ в связи с их уникальными физическими и химическими свойствами, что открывает широкий спектр возможностей их практического применения как основы новых функциональных материалов [5–8]. Кроме того, структурные, электромагнитные и каталитические свойства ортоферритов РЗЭ позволяют использовать их при изготовлении керамики, магнитных устройств, газовых датчиков, магнитоуправляемых фотокатализаторов [9–11].

Ранее для получения нанокристаллических ортоферритов редкоземельных элементов использовались различные методы синтеза: микроволновой, гидротермальный, золь-гель, метод совместного осаждения и другие [1, 12–15]. Большинство из этих методов являются достаточно трудо- и энергоемкими и не всегда позволяют управлять такими важными параметрами, как размер частиц, форма, морфология, структура, которые определяют функциональные свойства ортоферритов РЗЭ. Однако, как было пока-

зано ранее в работах [16–18], метод растворного горения лишен этих недостатков и позволяет не только контролировать указанные параметры, но также варьировать пористую структуру агрегатов наночастиц, и тем самым управлять функциональными свойствами полученных материалов на основе ортоферритов РЗЭ. Особенно перспективным выглядит подход, заключающийся в двухэтапном синтезе ортоферритов РЗЭ с получением аморфных продуктов горения и их дальнейшей термической обработкой для получения чистого продукта. Порошки, полученные таким методом, характеризуются пористой структурой, пенообразной морфологией и развитой поверхностью, что является важным фактором при разработке фотокаталитических материалов [19].

Среди наиболее перспективных фотокатализаторов на основе ортоферритов РЗЭ выделяется $PrFeO_3$, обладающий необычайно высокой активностью под действием видимого света [20]. Интерес к таким фотоматериалам вызван возможностью их участия в гетерогенных фентоноподобных процессах, протекающих в водно-органических растворах. Механизм фентоноподобного окисления заключается в образовании мощных окисляющих гидроксильных радикалов ($OH\cdot$), образующихся в процессе обратимого перехода из Fe^{2+} в Fe^{3+} под действием видимого света, что позволяет достичь высокой эффективности разложения и окисления органических загрязнителей [21–23]. Несмотря на высокую каталитическую активность, процессы обратной рекомбинации значительно ухудшают фотокаталитическую активность таких материалов, в том числе и $PrFeO_3$. Как сообщалось в работе [19], процессы обратной рекомбинации можно подавить за счет создания гетеропереходной структуры при переходе от $PrFeO_3$ к композиту на его основе. Для ряда простых оксидов было показано, что улучшение фотокаталитических свойств может быть достигнуто путем добавления второго компонента, за счет наличия которого становится возможен перенос носителей заряда сразу после образования электрон-дырочной пары под действием излучения [24–28]. Таким образом, переход к гетероструктурам на основе нанокompозитов РЗЭ и других оксидов является одной из наиболее эффективных стратегий подавления электрон-дырочной рекомбинации. В представленной работе для улучшения фотокаталитических характеристик $PrFeO_3$ был выбран TiO_2 , который,

согласно современным представлениям, должен приводить к снижению рекомбинации. Помимо этого, TiO_2 является активным, стабильным и экологичным фотокатализатором под действием ближнего УФ излучения с сильной окисляющей способностью [29–31]. Интерес к изучению его каталитических свойств в паре с PrFeO_3 также связан со сравнительно большим значением ширины запрещенной зоны TiO_2 и высокой собственной генерацией электрон-дырочных пар.

Данная работа направлена на получение нанокomпозиционных материалов $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ методом растворного горения с различным содержанием TiO_2 (0–7.5 мас. %). Полученные образцы были изучены с помощью широкого комплекса физико-химических методов анализа, позволяющих детально изучить их строение, морфологию, магнитные и оптические свойства и др. Фотокаталитические свойства были изучены на примере фентоноподобного окисления метилового фиолетового (МФ) под действием видимого света. Полученные данные были сопоставлены с результатами фотокаталитических исследований чистого PrFeO_3 и других ортоферритов РЗЭ. Нанокomпозиционные материалы состава $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ показали значительное возрастание эффективности фотокаталитического окисления МФ. Таким образом, полученные порошки в перспективе можно использовать в современных продвинутих окислительных процессах очистки загрязненных водных сред.

2. Материалы и методы

2.1. Приготовление нитрата титанила $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$

Синтез нанокomпозиционных порошков на основе $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ включал в себя предварительное получение нитрата титанила $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ из тетрахлорида титана TiCl_4 путем гидролиза. Для этого к 20 мл TiCl_4 при постоянном перемешивании добавляли дистиллированную воду до образования белого осадка $\text{TiO}(\text{OH})_2$ с его последующим полным растворением в концентрированной азотной кислоте (HNO_3).

2.2 Синтез нанокomпозитов $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$

Нанокomпозиты $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ были получены методом растворного горения. Для приготовления реакционной смеси использовались нитраты соответствующих металлов $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В качестве топлива использовали глицин с глицин-нитратным соотношением $G/N = 2.0$.

В процессе синтеза нитраты железа (III) и празеодима, а также глицин растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды с последующим добавлением раствора нитрата титанила $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$. Полученную реакционную смесь перемешивали до полного растворения нитратов и глицина. Приготовленный таким образом реакционный раствор нагревали на песчанной бане до испарения воды и самовоспламенения реакционной смеси. В результате образовывались пористые порошки коричневого цвета. Подобным образом был синтезирован чистый PrFeO_3 , а также серия нанокomпозиционных порошков $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ с различным массовым соотношением $\text{PrFeO}_3\text{:TiO}_2 = 100\text{:}0$; $97,5\text{:}2,5$; $95\text{:}5$ и $92,5\text{:}7,5$ %, которые затем подвергались термообработке при 700°C в течение 1 часа на воздухе для удаления непрореагировавших примесей и формирования кристаллического ортоферрита празеодима из аморфных продуктов горения.

2.3. Физико-химическая характеристика

Элементный состав и морфологию синтезированных частиц изучали методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH.

Для определения фазового состава образцов проводили рентгенофазовый анализ на рентгеновском порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab в диапазоне углов Брэгга (2θ) от 20 до 60° . Качественный рентгенофазовый анализ проводился с использованием базы данных ICSD. На основании уширения линий рентгеновской дифракции был рассчитан средний размер кристаллитов по формуле Шеррера:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta},$$

где k – коэффициент сферичности равный 0.94 ; λ – длина волны рентгеновского излучения ($\text{CuK}\alpha = 0.15406$ нм); β – полная ширина на половине высоты в радианах; θ – угол Брэгга в радианах.

Структурные особенности нанокomпозитов изучались с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света с использованием лазера с длиной волны возбуждающего излучения $\lambda = 532$ нм на Рамановском микроскопе SINTERRA.

Удельную поверхность образцов, объем пор и распределение пор по размерам определяли

методом адсорбционно-структурного анализа (ACA) с использованием прибора Micromeritics ASAP 2020. Изотермы сорбции-десорбции получали при температуре жидкого азота 77 К.

Спектры диффузного отражения измерялись спектрометром Avaspec-ULS2048, оснащенный интегрирующей сферой AvaSphere-30-Refl.

2.4. Фотокаталитические эксперименты

Фотокаталитическая активность синтезированных образцов оценивалась в процессе фотокаталитической деградации метилового фиолетового (МФ) под действием видимого света. Концентрацию красителя измеряли при помощи спектрофотометра Shimadzu UV1600. В качестве источника света использовали две ксеноновые лампы мощностью 100 Вт с УФ-фильтром $\lambda \geq 420$ нм. Процесс окисления красителя проводили в экспериментальной установке в виде изолированного ящика, включающего в себя минзурки объемом 50 мл, магнитную мешалку и лампы.

Первая часть эксперимента заключалась в определении наиболее эффективного катализатора среди образцов PrFeO_3 , $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-2.5 \%}$, $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-5 \%}$, $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-7.5 \%}$. Для этого предварительно были приготовлены коллоидные растворы соответствующих нанопорошков с концентрацией 0.5 г/л. Далее в каждую из четырех кювет добавляли 12.5 мл коллоидного раствора, содержащего катализатор, 0.6 мл метилового фиолетового ($C = 1$ г/л) и 6 мл перекиси водорода ($C = 1$ моль/л) и 5.9 мл дистиллированной воды. Конечные концентрации этих компонентов в полученном 25 мл объеме составили 0.25 г/л, 0.0232 г/л и 0.24 моль/л соответственно. Перед началом фотокаталитического эксперимента растворы перемешивали в темноте в течение 30 минут для установления адсорбционно-равновесия. По истечении этого времени растворы облучали видимым светом при непрерывном перемешивании в течение 15 минут. Затем из каждого раствора отбирались пробы объемом по 5 мл для определения концентрации красителя. Эффективность удаления метилового фиолетового оценивалась при помощи формулы:

$$\text{Эфф. удаления} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \%,$$

где C_0 - начальная концентрация красителя, C - конечная концентрация красителя после фентоноподобного окисления.

После определения наиболее активного фотокатализатора ($\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-5 \%}$) проводилось

изучение соответствующих кинетических параметров фотофентоноподобного окисления метилового фиолетового. Для этого было приготовлено 25 мл раствора, содержащего 12.5 мл катализатора ($C = 0.25$ г/л), 1.2 мл метилового фиолетового ($C = 0.0464$ г/л), 6 мл H_2O_2 ($C = 0.24$ моль/л) и 4.1 мл H_2O . При постоянном перемешивании раствор облучали в течение 15 минут с отбором пробы каждые 3 минуты, чтобы получить зависимости эффективности удаления красителя от продолжительности облучения.

В заключительной части эксперимента изучалась циклическая активность наноконструктивного фотокатализатора $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-5 \%}$. Как и во втором эксперименте был приготовлен раствор с теми же концентрациями катализатора, красителя и перекиси водорода, который облучали в течение 15 минут при постоянном перемешивании с отбором проб каждые 3 минуты. По истечении 15 минут измерялась конечная концентрация обесцвеченного красителя. Исходя из полученных значений о конечной концентрации MV, к исходному раствору добавляли необходимый объем красителя, чтобы его концентрация стала прежней ($C = 0.0464$ г/л). Затем данная процедура повторялась.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и картирование элементов

Результаты рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии показали, что порошок, синтезированный без добавления нитрата титанила $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, содержит в себе 3 основных элемента: Pr, Fe и O с соотношением Pr:Fe = 49.9:50.1 ат. %. Таким образом, полученный образец по химическому составу соответствует чистому ортоферриту празеодима (рис. 1а). Порошки, синтезированные с добавлением $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, по соотношению ключевых элементов (Pr и Fe) также соответствуют ортоферриту празеодима в пределах отклонений 0.1–0.6 ат. % и дополнительно содержат титан в количестве, заданном при синтезе.

Для образца с наибольшим содержанием TiO_2 (7.5 %) было дополнительно проведено энергодисперсионное элементное картирование (рис. 1 б-е). Согласно многоэлементному изображению (рис. 1б) полученный образец характеризуется однородным распределением ключевых элементов: Ti, Fe, O и Pr. Одноэлементные изображения (рис. 1 в-е) подтверждает отсутствие в образце областей, обогащенных по отдельным химическим элементам.

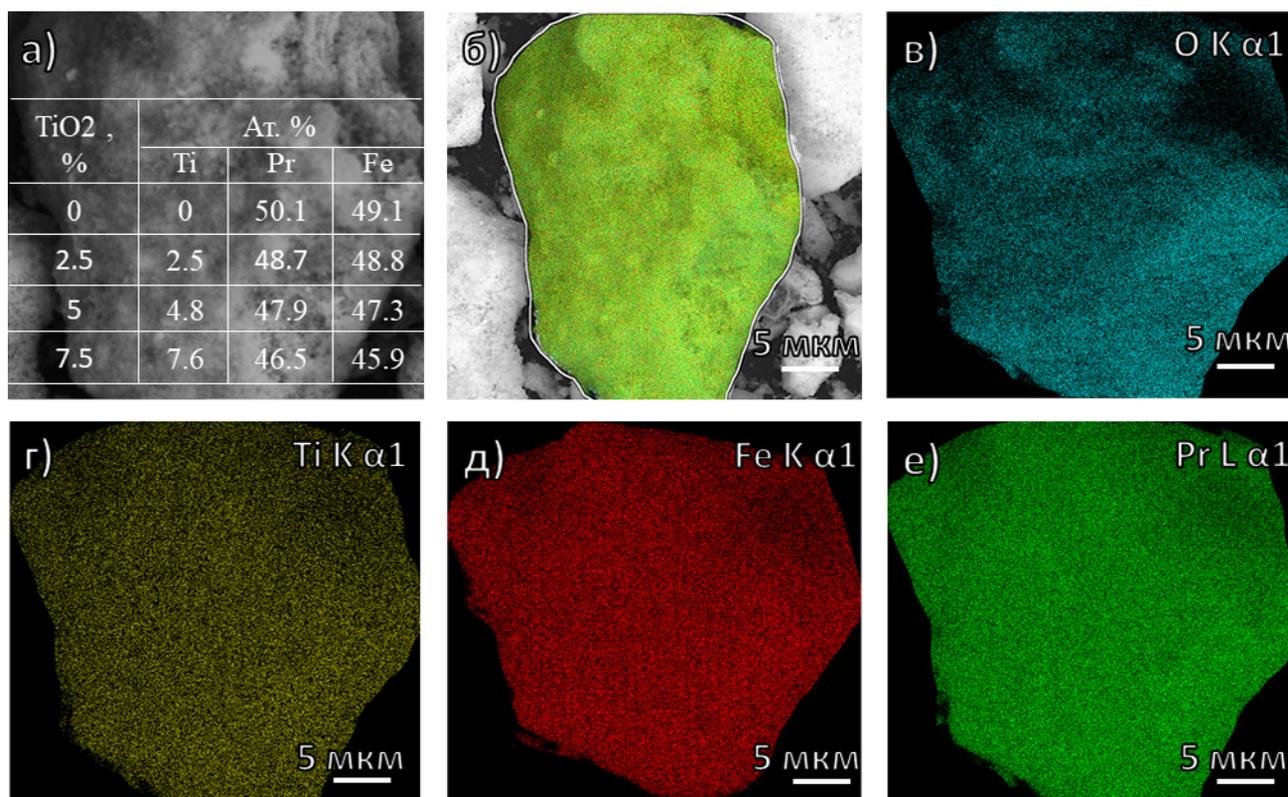


Рис. 1. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (а); многоэлементное (б) и одноэлементное (в-О, г – Ti, д – Fe, е – Pr) отображение ЭРС для образца $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-7.5}$ %

3.2. Порошковая рентгеновская дифракция

Для определения фазового состава синтезированных образцов была проведена порошковая рентгеновская дифракция, результаты которой приведены на рис. 2а. Согласно полученным рентгенограммам образец сравнения ($\text{TiO}_2\text{-0}$) представляет собой фазово-чистый кристаллический ортоферрит празеодима орторомбической структурой. Положение дифракционных линий и их интенсивность полностью соответствует известным данным о структуре PrFeO_3 (JCPDS No: 18-9725).

Наблюдаемые рентгеновские рефлексы образцов $\text{TiO}_2 = 2.5, 5$ и 7.5 % также относятся к ромбическому ортоферриту празеодима. Наиболее интенсивные линии рентгеновской дифракции PrFeO_3 не имеют заметного сдвига, что указывает на отсутствие внедрения титана в структуру ортоферрита празеодима и отдельное существование соответствующих фаз TiO_2 и PrFeO_3 . Однако стоит отметить отсутствие на всех дифрактограммах дополнительных рефлексов, которые могли бы отнесены к какой-либо структурной форме TiO_2 , что косвенно указывает на его присутствие в аморфном или

ультрадисперсном (с размерами кристаллитом менее 5 нм) состоянии. Увеличение содержания TiO_2 в этом нанокompозите с 2.5 до 7.5 % приводит к заметному уширению линий рентгеновской дифракции PrFeO_3 (рис. 2б), что указывает на уменьшение размеров кристаллитов в ряду $\text{TiO}_2\text{-0} > \text{TiO}_2\text{-2.5} > \text{TiO}_2\text{-5} > \text{TiO}_2\text{-7.5}$. Расчет среднего размера кристаллитов ортоферрита празеодима подтверждает его снижение в данном ряду от 47.2 нм в случае чистого PrFeO_3 до 28.5 нм в случае максимального содержания TiO_2 в 7.5 % (рис. 2в). Как было ранее показано в работах [25, 26], такое уменьшение размеров кристаллитов связано с влиянием второй фазы TiO_2 на процессы массопереноса в рассматриваемой системе, которая затрудняет перекристаллизацию ортоферрита празеодима при термической обработке продуктов растворного горения.

3.3. Рамановская спектроскопия

Для исследования структурных особенностей фаз TiO_2 и PrFeO_3 в полученных нанокompозитах была проведена спектроскопия комбинационного рассеяния (рис. 3). Результаты исследования показали наличие комбинаци-

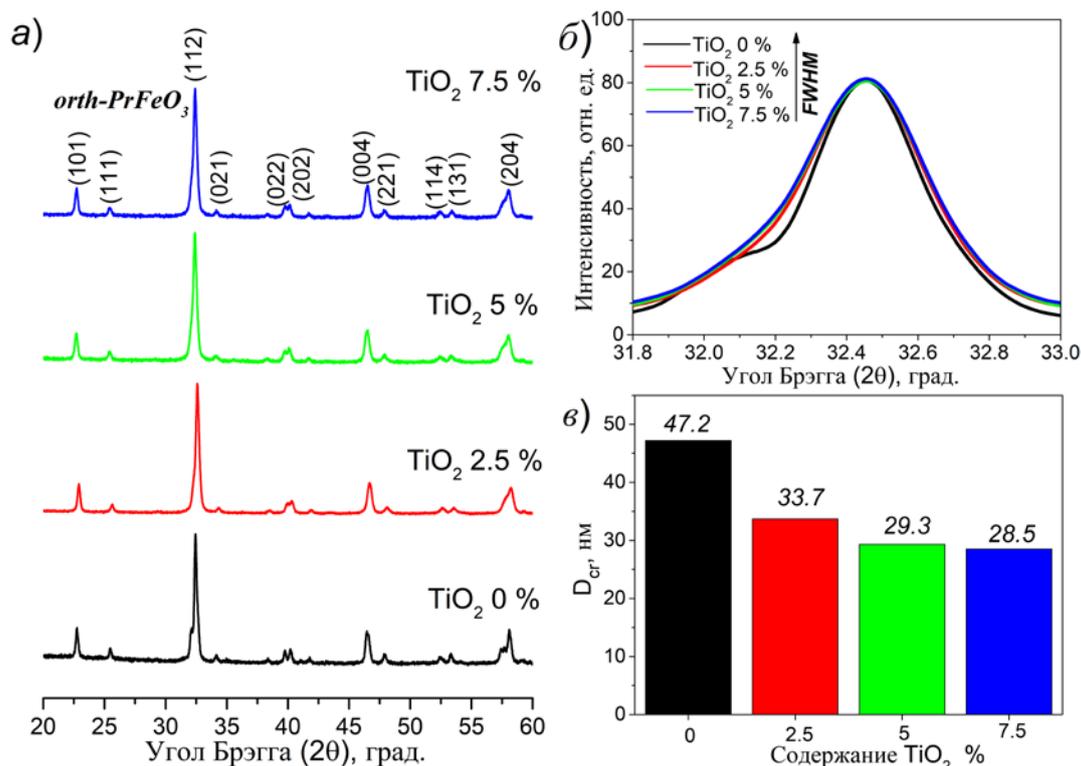


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов PrFeO₃-TiO₂ (0-7.5 %) (а); полная ширина на полувысоте главного (112) рентгеновского отражения PrFeO₃ в зависимости от содержания TiO₂ (б); средний размер кристаллитов PrFeO₃ (в)

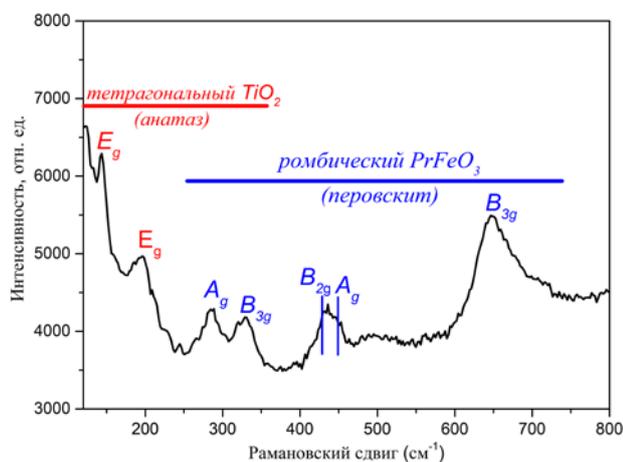


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния света нанокompозита PrFeO₃-TiO₂-7.5 %

онных мод, принадлежащих оксиду титана со структурой анатаза с пространственной группой D4h19 (14/amd) [32]. Самый интенсивный пик комбинационного рассеяния TiO₂ соответствует моде E_g, находящейся на уровне 145 см⁻¹. Менее интенсивный находится на уровне 197 см⁻¹ и также соответствует моде E_g. Остальные моды A_g – 285.8 см⁻¹, B_{3g} – 330.6 см⁻¹, B_{2g} – 428 см⁻¹, A_g – 447.8 см⁻¹, B_{3g} – 647.9 см⁻¹ подтверждают об-

разование фазы PrFeO₃ с пространственной группой Pbnm [33].

Полученные данные свидетельствуют о существовании двух отдельных фаз – орторомбического PrFeO₃ со структурой перовскита и тетрагонального TiO₂ со структурой анатаза, что говорит об успешном синтезе нанокompозита. Сопоставляя эти данные с результатами порошковой рентгеновской дифракции, стоит отметить, что TiO₂ в этом нанокompозите находится в форме ультрадисперсных наночастиц, характеризующихся слабой кристалличностью со структурными мотивами анатаза.

3.4. Сканирующая электронная микроскопия

Морфология синтезированных образцов PrFeO₃ и PrFeO₃-TiO₂ изучалась методом СЭМ, результаты которого представлены на рис. 4. Для всех представленных образцов наблюдается высокопористая микроструктура с развитой поверхностью и пенообразной морфологией, что характерно для оксидов порошков, получаемых методом растворного горения [3, 18, 34, 35]. Образование развитой пористой структуры связано с обильным выделением газообразных продуктов (CO, CO₂, N₂, NO₂ и др.) в ходе окислительно-

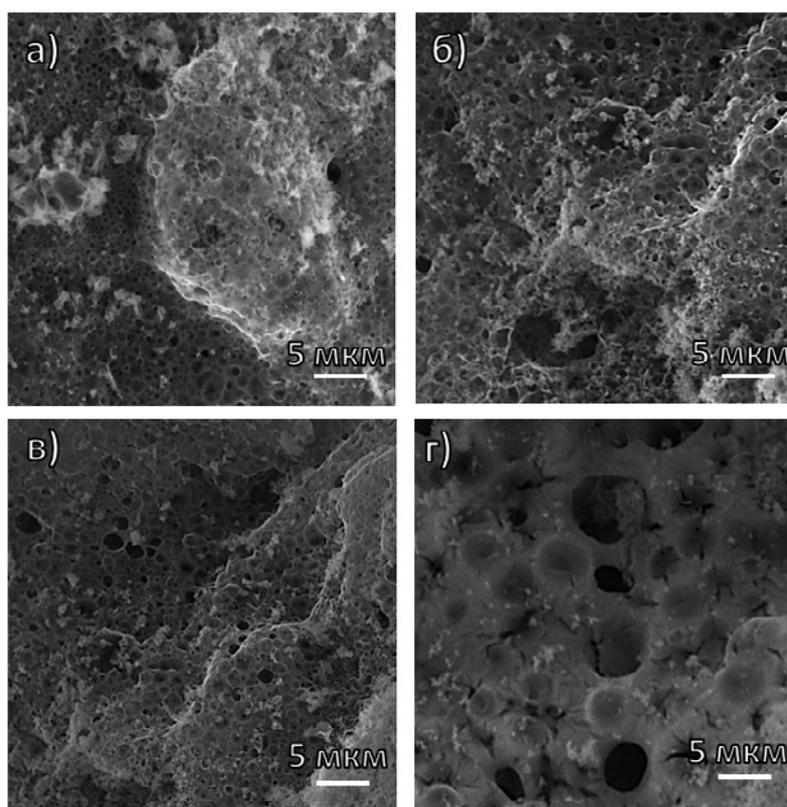


Рис. 4. СЭМ изображение нанокompозитов $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$, синтезированных при 0 (а), 2.5 (б), 5 (в) и 7.5 (г) % содержания TiO_2

восстановительного процесса горения глицин-нитратной смеси.

Стоит отметить, что с увеличением доли TiO_2 в составе композита $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ наблюдается визуальное увеличение среднего размера пор, а их распределение по размерам становится менее однородным. Так в образце с содержанием TiO_2 7.5 % наблюдается появление пор размером в несколько микрон, в то время как чистый PrFeO_3 характеризуется в основном субмикронными порами. Во всех рассматриваемых случаях не наблюдается отдельных нанокристаллов, они сильно агрегированы в крупные образования размером в несколько десятков и сотен микрон и, по-видимому, занимают межпоровое пространство композитов.

3.5. Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота

Более детальное изучение тонкой пористой структуры порошков на основе PrFeO_3 и TiO_2 , а также определение их удельной поверхности было проведено при помощи адсорбционно-структурного анализа в ходе низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота, результаты которого представлены на рис. 5.

Согласно полученным результатам изотермы всех образцов относятся ко II типу, а петли гистерезиса – к типу H3, что свидетельствует о развитой мезо- и макропористой структуре полученных нанопорошков с широким распределением пор. Для чистого образца PrFeO_3 наблюдается наименьшая площадь петли гистерезиса, что свидетельствует о сравнительно небольшой микро- и мезопористости [29]. Для образцов, содержащих анатазную фазу TiO_2 , площадь петель гистерезиса увеличивается с ростом содержания TiO_2 , что указывает на увеличение пористости в данном ряду. На этом основании можно заключить, что добавление TiO_2 к PrFeO_3 приводит к облегчению порообразования в композите на стадии растворного горения глицин-нитратной реакционной смеси.

Средний размер пор и удельная поверхность полученных нанокompозитных порошков определялась методом ВЖН и ВЕТ соответственно. Согласно данным, представленным на вставке в рис. 5, наименьшим размером пор 7.2 нм и удельной поверхностью 7.6 м²/г обладает чистый образец PrFeO_3 . У образцов с различным содержанием TiO_2 значения размера пор и удельной поверхности возрастают в ряду 5 % > 7.5 % > 2.5 %. Для TiO_2 -2.5 эти значения состави-

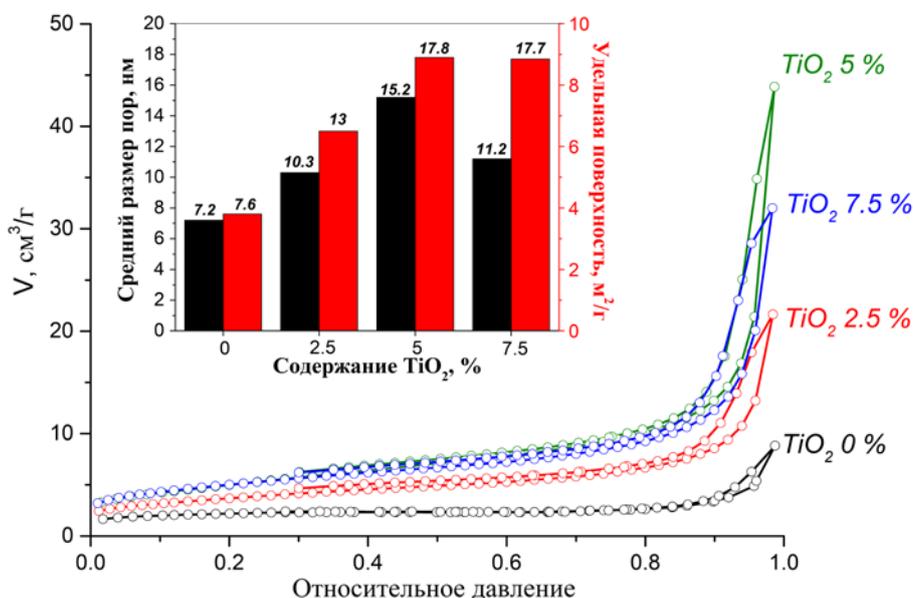


Рис. 5. Изотермы адсорбции-десорбции N₂ нанокompозитов of PrFeO₃-TiO₂ в зависимости от содержания TiO₂. Вставка показывает удельную площадь поверхности и средний размер пор образцов

ли 10.3 нм и 13 м²/г, TiO₂-5 и TiO₂-7.5 – 15.2 нм и 17.8 м²/г, 11.2 нм и 17.7 м²/г соответственно. Ранее в работе [25] было показано, что в аналогичных случаях увеличение среднего размера пор и площади удельной поверхности при переходе к композиту может быть связано как с подавлением роста кристаллов основной фазы (PrFeO₃), так и с более высокой удельной поверхностью вторичной фазы (TiO₂), доля которой растет. Однако при повышении этой доли до 7.5 % рост удельной поверхности и среднего размера пор останавливается, что объясняется усилением агрегационных процессов и блокировкой части пор частицами TiO₂ [36].

3.6. УФ-видимая спектроскопия диффузного отражения

Для определения края полосы оптического поглощения и ширины запрещенной зоны полученных нанокompозитных порошков PrFeO₃-TiO₂, а также чистого PrFeO₃, была проведена спектроскопия диффузионного отражения в УФ-видимой области, результаты которой представлены на рис. 6.

По спектрам диффузного отражения, представленным на рис. 6а, видно, что для всех подготовленных образцов характерна широкая полоса поглощения от 500 до 800 нм, соответствующая видимой области излучения. Край полосы поглощения для чистого PrFeO₃ находится в области чуть более длинных длин волн, чем для нанокompозитов PrFeO₃-TiO₂, и незначительно

уменьшается в следующей последовательности TiO₂-5 % > TiO₂-7.5 % > TiO₂-2.5 %.

По данным спектров оптического поглощения образцов при помощи преобразования к функции Кубелки–Мунка, были построены графики в координатах Таука для определения ширины запрещенной зоны (рис. 6б). Значения ширины запрещенной зоны определялись по касательным линиям зависимостей относительно энергии фотона [27, 37]. Для чистого ортоферрита празеодима значение ширины запрещенной зоны составило 2.11 эВ, что хорошо согласуется с результатами предыдущих исследований [10, 38]. Для образцов, содержащих анатазную фазу TiO₂, наблюдается незначительное возрастание значений ширины запрещенной зоны с 2.11 до 2.26 эВ, однако это изменение находится в рамках погрешности анализа и способа определения данной величины. Поскольку в случае внедрения титана в структуру ортоферрита празеодима наблюдалось бы существенное изменение величины E_g, а в нашем случае им можно пренебречь, то полученные результаты хорошо согласуются с данными рентгеновской дифракции и Рамановской спектроскопии, еще раз подтверждая существование фаз PrFeO₃ и TiO₂ в нанокompозите в виде отдельных фаз.

3.7. Анализ фентоноподобной каталитической активности

На основании результатов СЭМ, адсорбционно-структурного анализа и спектроскопии диф-

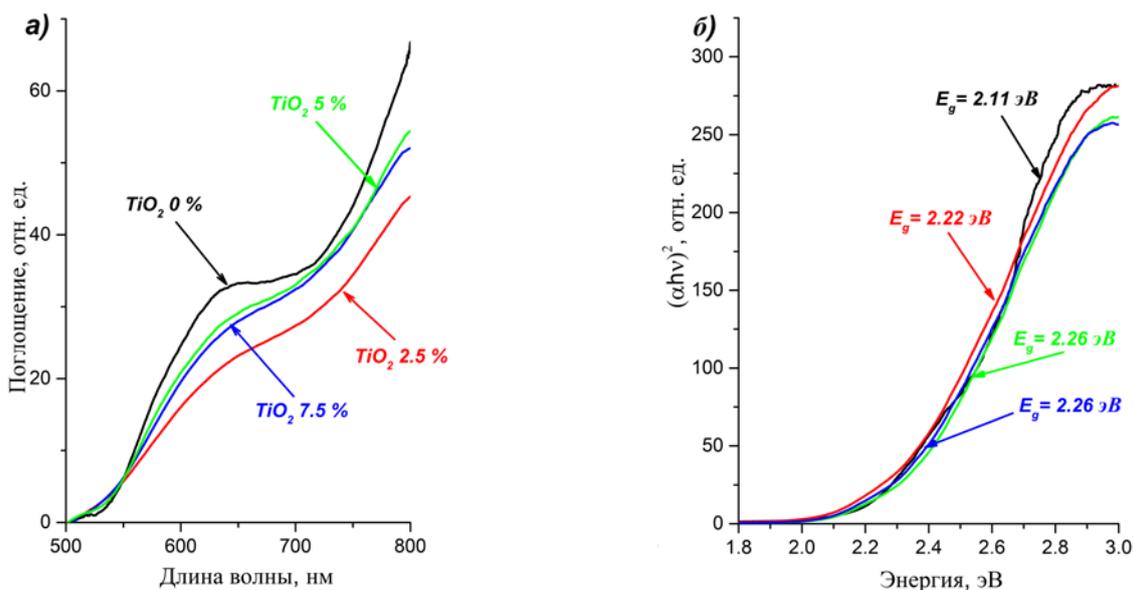


Fig. 6. УФ-видимые спектры образцов PrFeO_3 и $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ (а) и соответствующие графики в координатах Таука (б)

фузного отражения был сделан вывод, что полученные порошки PrFeO_3 и $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ могут быть перспективными в качестве основы фотокатализаторов. Поэтому их функциональные свойства были исследованы в фотокаталитическом процессе фентоноподобного окисления метилового фиолетового под действием видимого света. Результаты этих исследований приведены на рис. 7.

На рис. 7а изображены типичные спектры поглощения раствора метилового фиолетового после проведения обзорного фотокаталитического теста с участием PrFeO_3 и $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ при фиксированных условиях проведения. Из этих результатов следует, что самой высокой каталитической активностью обладает образец $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-5\%}$, для которого по результа-

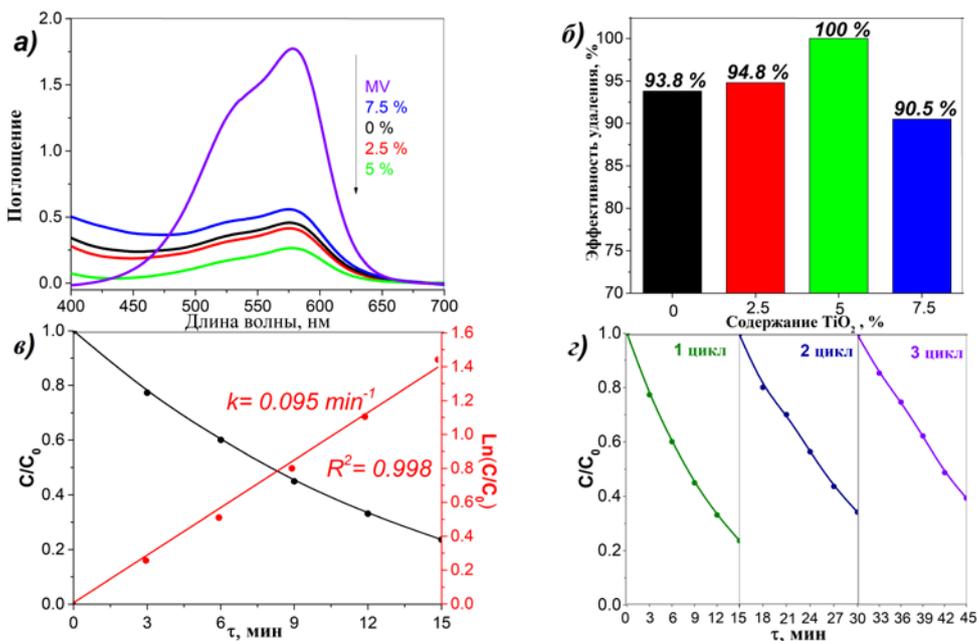


Рис. 7. УФ-видимые спектры поглощения метилового фиолетового в процессе фотофентоноподобного окисления (а); эффективность удаления красителя в присутствии PrFeO_3 и $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ в зависимости от содержания TiO_2 (б); концентрация МФ и кинетические кривые образцов $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-5\%}$ (в); циклическая стабильность $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2\text{-5\%}$ (г)

там низкотемпературно адсорбционного анализа установлены наибольшие значения удельной поверхности и среднего размера пор (17.8 м²/г и 15.2 нм) среди всей серии образцов. Очевидно, что более высокая активность в данном случае достигается за счет большей доступной поверхности, большего суммарного количества активных центров, облегченного доступа реагентов и удаления продуктов реакции из поровой структуры нанокompозита [23–25]. Однако нанокompозиционный фотокатализатор PrFeO₃-TiO₂-7.5 %, обладающий большими значениями удельной поверхности и средним размером пор (17.7 м²/г и 11.2 нм) по сравнению с образцами PrFeO₃ и PrFeO₃-TiO₂-2.5 %, проявляет среди них наименьшую фотокаталитическую активность. В данном случае снижение эффективности удаления красителя может быть связано со снижением эффективности абсорбции излучения фотокативным PrFeO₃ за счет его экранирования частицами TiO₂, находящемся на поверхности более крупных частиц ортоферрита празеодима (рис. 8). Тем самым может подавляться процесс генерации окислительных радикалов из молекул воды (H₂O → ·OH) в ходе фотофентоноподобной реакции (рис. 8), что ранее отмечалось в работах [21, 39]. При этом увеличение фотокаталитической активности нанопорошков на основе ортоферрита празеодима при добавлении TiO₂ объясняется образованием гетероперехода, который позволяет носителям заряда стекать на вторую фазу и снижать негативное влияние обратной рекомбинации электронно-дырочных пар [19]. Таким образом, каталитическая активность образцов снижается в ряду TiO₂-5 % > TiO₂-2.5 % > TiO₂-0 % > TiO₂-7.5 % и оптимум положительного влияния от введения TiO₂ на фотокаталитическую активность

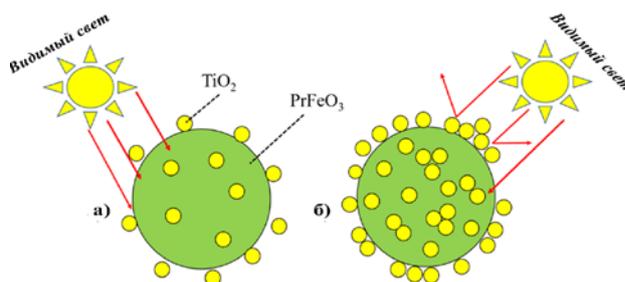


Рис. 8. Схематическое представление эффекта экранирования наночастиц PrFeO₃ наночастицами TiO₂ при поглощении нанокompозитом видимого света при малом (а) и большом (б) содержании TiO₂

нанокompозита наблюдается при его содержании в 5 %.

Для образца PrFeO₃-TiO₂-5 %, обеспечивающего 100 % фотодеградации МФ при указанных ранее условиях эксперимента, были проведены кинетические исследования и полученные результаты представлены на рис. 7в. По мере увеличения времени облучения раствора относительная концентрация красителя закономерно снижается, и по своей форме кинетическая зависимость соответствует псевдо-первому порядку реакции. Константа скорости данного процесса рассчитывалась на основе линеаризации кинетической зависимости в логарифмических координатах и составила 0.095 мин⁻¹. При сравнении полученных результатов с результатами фотокаталитических тестов других нанокристаллических ортоферритов (табл. 1) было показано, что образец PrFeO₃-TiO₂-5 % превосходит наилучшие из известных в литературе аналоги.

Необходимым условием для дальнейшего практического применения фотокатализаторов является их высокая стабильность и циклическая воспроизводимость результатов. Изучение ци-

Таблица 1. Сравнение фотокаталитических характеристик лучшего нанокompозитного катализатора PrFeO₃-TiO₂ с характеристиками других фотокатализаторов на основе ортоферритов с использованием литературных данных

№	Фотокатализатор	Метод синтеза	Ширина запрещенной зоны, эВ	Источник света	Загрязнитель	K, мин ⁻¹	Ссылка
1	EuFeO ₃ наночастицы	Золь-гель	2.22	Ксенон	Родамин В	0.002	[23]
2	YbFeO ₃ нанопорошок	Растворное горение	2.05	LED	Метилловый фиолетовый	0.004	[19]
3	BiFeO ₃ нанопорошок	Золь-гель	2.21	Солнце	Хромазурол В	0.009	[40]
4	PrFeO ₃ -TiO ₂ -5 % нанокompозит	Растворное горение	2.22	Ксенон	Метилловый фиолетовый	0.095	Эта работа

клического фоторазложения красителя МФ под действием видимого света в присутствии образца $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ -5 % проводилось при тех же условиях, что и кинетическое исследование. Результаты исследования циклической стабильности (рис. 7г) указывает на то, что после трех циклов процесса фотодеградация метилового фиолетового наблюдается лишь незначительная потеря фотокаталитической активности образца, что подтверждает его высокую стабильность функционирования в выбранных условиях. Незначительное снижение фотокаталитической активности может быть связано с физической потерей катализатора при его отделении от исходного раствора. Совокупность полученных результатов каталитического тестирования позволяет рассматривать нанокompозитные порошки $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ в качестве перспективной основы эффективных катализаторов для процессов фото-фентоноподобного окисления органических загрязнителей в водных средах.

4. Заключение

В рамках исследования методом глицинитратного горения с последующей термообработкой на воздухе были успешно синтезированы нанокompозитные пористые материалы на основе $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ с различным массовым содержанием TiO_2 (0–7.5 %). Показано, что полученные порошки содержат нанокристаллы орторомбического PrFeO_3 и ультрадисперсную фазу TiO_2 со структурой анатаза. Выявлено, что на средний размер кристаллитов, значения удельной поверхности, среднего объема пор образцов значительное влияние оказывает содержание TiO_2 , который при рассмотренных концентрациях подавляет рост нанокристаллов PrFeO_3 и увеличивает общую пористость нанокompозита. Установлено, что количество добавление TiO_2 практически не влияет на значения ширины запрещенной зоны, что подтверждает образование в результате синтеза композита из двух независимых фаз PrFeO_3 и TiO_2 . На примере фентоноподобного окисления метилового фиолетового была изучена фотокаталитическая активность синтезированных нанокompозиционных образцов. Установлено, что оптимальное содержание TiO_2 в нанокompозите составляет 5 % мас., что обеспечивает 100 % удаление метилового фиолетового из водного раствора. По сравнению с чистыми катализаторами на основе других ортоферритов полученные в данной работе нанокompозиты $\text{PrFeO}_3\text{-TiO}_2$ проявля-

ют более высокую фотокаталитическую активность. На этом основании полученные нанопорошки могут быть использованы в качестве перспективной основы фотокатализаторов для современных процессов очистки сточных вод.

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. Zhou Z., Guo L., Yang H., Liu Q., Ye F. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;583: 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.129>
2. Lü X., Xie J., Shu H., Liu J., Yin C., Lin J. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline YFeO_3 and study of its photoactivity. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 2007;138(3): 289–292. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.003>
3. Martinson K. D., Ivanov V. A., Chebanenko M. I., Panchuk V. V., Semenov V. G., Popkov V. I. Facile combustion synthesis of TbFeO_3 nanocrystals with hexagonal and orthorhombic structure. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2019;10(6): 694–700. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-6-694-700>
4. Ding J., Lü X., Shu H., Xie J., Zhang H. Microwave-assisted synthesis of perovskite ReFeO_3 (Re: La, Sm, Eu, Gd) photocatalyst. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 2010;171(1-3): 31–34. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.050>
5. Nguyen A. T., Nguyen N. T., Mittova I. Y., Perov N. S., Mittova V. O., Hoang T. C., Nguyen V. M., Nguyen V. H., Pham V., Bui X. V. Crystal structure, optical and magnetic properties of PrFeO_3 nanoparticles prepared by modified co-precipitation method. *Processing and Application of Ceramics*. 2020;14(4): 355–361. <https://doi.org/10.2298/PAC2004355N>
6. Akbashev A. R., Semisalova A. S., Perov N. S., Kaul A. R. Weak ferromagnetism in hexagonal orthoferrites RFeO_3 (R = Lu, Er-Tb). *Applied Physics Letters*. 2011;99(12): 2011–2014. <https://doi.org/10.1063/1.3643043>
7. Tugova E., Yastrebov S., Karpov O., Smith R. NdFeO_3 nanocrystals under glycine nitrate combustion

formation. *Journal of Crystal Growth*. 2017;467: 88–92. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.03.022>

8. Martinson K. D., Kondrashkova I. S., Omarov S. O., Sladkovskiy D. A., Kiselev A. S., Kiseleva T. Y., Popkov V. I. Magnetically recoverable catalyst based on porous nanocrystalline HoFeO_3 for processes of n-hexane conversion. *Advanced Powder Technology*. 2020;31(1): 402–408. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.10.033>

9. Nguyen A. T., Nguyen V. Y., Mittova I. Ya., Mitova V. O., Viryutina E. L., Hoang C. Ch. T., Nguyen Tr. L. T., Bui X. V., Do T. H. Synthesis and magnetic properties of PrFeO_3 nanopowders by the co-precipitation method using ethanol. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020;11(4): 468–473. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-4-468-473>

10. Li L., Zhang M., Tian P., Gu W., Wang X. Synergistic photocatalytic activity of LnFeO_3 ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Y}$) perovskites under visible light illumination. *Ceramics International*. 2014;40(9): 13813–13817. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.097>

11. Freeman E., Kumar S., Thomas S. R., Pickering H., Fermin D. J., Eslava S. PrFeO_3 photocathodes prepared through spray pyrolysis. *ChemElectroChem*. 2020;7(6): 1365–1372. <https://doi.org/10.1002/celec.201902005>

12. Tang P., Xie X., Chen H., Lv C., Ding Y. Synthesis of nanoparticulate PrFeO_3 by sol-gel method and its visible-light photocatalytic activity. *Ferroelectrics*. 2019;546(1): 181–187. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1592470>

13. Qin C., Li Z., Chen G., Zhao Y., Lin T. Fabrication and visible-light photocatalytic behavior of perovskite praseodymium ferrite porous nanotubes. *Journal of Power Sources*. 2015;285: 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.096>

14. Thirumalairajan S., Girija K., Ganesh I., Mangalaraj D., Viswanathan C., Balamurugan A., Ponpandian N. Controlled synthesis of perovskite LaFeO_3 microsphere composed of nanoparticles via self-assembly process and their associated photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*. 2012;209: 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.012>

15. Rusevova K., Köferstein R., Rosell M., Richnow H. H., Kopinke F. D., Georgi A. LaFeO_3 and BiFeO_3 perovskites as nanocatalysts for contaminant degradation in heterogeneous Fenton-like reactions. *Chemical Engineering Journal*. 2014;239: 322–331. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.025>

16. Kondrashkova I. S., Martinson K. D., Zakharova N. V., Popkov V. I. Synthesis of nanocrystalline HoFeO_3 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>

17. Wen W., Wu J. M. Nanomaterials via solution combustion synthesis: A step nearer to controllability. *RSC Advances*. 2014;4(101): 58090–58100. <https://doi.org/10.1039/c4ra10145f>

18. Popkov V. I., Martinson K. D., Kondrashkova I. S., Enikeeva M. O., Nevedomskiy V. N., Panchuk V. V., Semenov V. G., Volkov M. P., Pleshakov I. V. SCS-assisted production of EuFeO_3 core-shell nanoparticles: formation process, structural features and magnetic behavior. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;859: 157812. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157812>

19. Tikhanova S. M., Lebedev L. A., Martinson K. D., Chebanenko M. I., Buryanenko I. V., Semenov V. G., Nevedomskiy V. N., Popkov V. I. Synthesis of novel heterojunction $\text{h-YbFeO}_3/\text{o-YbFeO}_3$ photocatalyst with enhanced Fenton-like activity under visible-light. *New Journal of Chemistry*. 2021;45(3): 1541–1550. <https://doi.org/10.1039/D0NJ04895J>

20. Mir F. A., Sharma S. K., Kumar R. Magnetizations and magneto-transport properties of Ni-doped PrFeO_3 thin films. *Chinese Physics B*. 2014;23(4): 048101. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/4/048101>

21. Rehman F., Sayed M., Khan J. A., Shah L. A., Shah N. S., Khan H. M., Khattak R. Degradation of crystal violet dye by fenton and photo-fenton oxidation processes. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*. 2018;232(12): 1771–1786. <https://doi.org/10.1515/zpch-2017-1099>

22. Luo W., Zhu L., Wang N., Tang H., Cao M., She Y. Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO_3 as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst. *Environmental Science and Technology*. 2010;44(5): 1786–1791. <https://doi.org/10.1021/es903390g>

23. Ju L., Chen Z., Fang L., Dong W., Zheng F., Shen M. Sol-gel synthesis and photo-Fenton-like catalytic activity of EuFeO_3 nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011;94(10): 3418–3424. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04522.x>

24. Shi S., Xu J., Li L. Preparation and photocatalytic activity of ZnO nanorods and $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ nanocomposites. *Main Group Chemistry*. 2017;16(1): 47–55. <https://doi.org/10.3233/MGC-160224>

25. Kim J. Y., Kang S. H., Kim H. S., Sung Y. E. Preparation of highly ordered mesoporous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and its application in dye-sensitized solar cells. *Langmuir*. 2010;26(4): 2864–2870. <https://doi.org/10.1021/la902931w>

26. Cam T. S., Vishnevskaya T. A., Omarov S. O., Nevedomskiy V. N., Popkov V. I. Urea-nitrate combustion synthesis of CuO/CeO_2 nanocatalysts toward low-temperature oxidation of CO: the effect of Red/Ox ratio. *Journal of Materials Science*. 2020;55(26): 11891–11906. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04857-3>

27. Faisal M., Harraz F. A., Ismail A. A., El-Toni A. M., Al-Sayari S. A., Al-Hajry A., Al-Assiri M. S. Novel mesoporous NiO/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity under visible light illumination. *Ceramics International*. 2018;44(6): 7047–7056. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.140>
28. Mu J., Chen B., Zhang M., Guo Z., Zhang P., Zhang Z., Sun Y., Shao C., Liu Y. Enhancement of the visible-light photocatalytic activity of In₂O₃-TiO₂ nanofiber heteroarchitectures. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012;4(1): 424–430. <https://doi.org/10.1021/am201499r>
29. Yu H., Yu J., Cheng B. Photocatalytic activity of the calcined H-titanate nanowires for photocatalytic oxidation of acetone in air. *Chemosphere*. 2007;66(11): 2050–2057. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.080>
30. Boulbar E. Le, Millon E., Cachoncinlle C., Hakim B., Ntsoenzok E. Optical properties of rare-earth-doped TiO₂ anatase and rutile thin films grown by pulsed-laser deposition. *Thin Solid Films*. 2013;553: 13–16. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.032>
31. Ismail A. A., Bahnemann D. W. Mesoporous titania photocatalysts: Preparation, characterization and reaction mechanisms. *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21(32): 11686–11707. <https://doi.org/10.1039/c1jm10407a>
32. Yadav H. M., Kolekar T. V., Barge A. S., Thorat N. D., Delekar S. D., Kim B. M., Kim B. J., Kim J. S. Enhanced visible-light photocatalytic activity of Cr³⁺-doped anatase TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015;27(1): 526–534. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3785-6>
33. Rozenberg G. K., Pasternak M. P., Xu W. M., Dubrovinsky L. S., Carlson S., Taylor R. D. Consequences of pressure-instigated spin crossover in RFeO₃ perovskites; a volume collapse with no symmetry modification. *Europhysics Letters*. 2005;71(2): 228–234. <https://doi.org/10.1209/epl/i2005-10071-9>
34. Kotlovanova N. E., Matveeva A. N., Omarov S. O., Sokolov V. V., Akbaeva D. N., Popkov V. I. Formation and acid-base surface properties of highly dispersed η-Al₂O₃ nanopowders. *Inorganic Materials*. 2018;54(4): 392–400. <https://doi.org/10.1134/S0020168518040052>
35. Khaliullin S. M., Zhuravlev V. D., Ermakova L. V., Buldakova L. Y., Yanchenko M. Y., Porotnikova N. M. Solution combustion synthesis of ZnO using binary fuel (glycine + citric acid). *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2019;28(4): 226–232. <https://doi.org/10.3103/S1061386219040058>
36. Ismail A. A., Robben L., Bahnemann D. W. Study of the efficiency of UV and visible-light photocatalytic oxidation of methanol on mesoporous RuO₂-TiO₂ nanocomposites. *ChemPhysChem*. 2011;12(5): 982–991. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000936>
37. Peymani-Motlagh S. M., Sobhani-Nasab A., Rostami M., Sobati H., Eghbali-Arani M., Fasihi-Ramandi M., Ganjali M. R., Rahimi-Nasrabadi M. Assessing the magnetic, cytotoxic and photocatalytic influence of incorporating Yb³⁺ or Pr³⁺ ions in cobalt-nickel ferrite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019;30(7): 6902–6909. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01005-9>
38. Abdellahi M., Abhari A. S., Bahmanpour M. Preparation and characterization of orthoferrite PrFeO₃ nanoceramic. *Ceramics International*. 2016;42(4): 4637–4641. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.027>
39. Goldstein S., Meyerstein D. Comments: on the mechanism of the Fenton-like reaction. *Accounts of Chemical Research*. 1999;32(7): 547–550. <https://doi.org/10.1021/ar9800789>
40. Ćirković J., Radojković A., Luković Golić D., Tasić N., Ćizmić M., Branković G., Branković Z. Visible-light photocatalytic degradation of Mordant Blue 9 by single-phase BiFeO₃ nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(1): 104587. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104587>

Информация об авторах

Сероглазова Анна Сергеевна, студент кафедры физической химии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (университет), Российская Федерация; лаборант, Физико-Технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация, e-mail: annaseroglazova@yandex.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3304-9068>.

Чебаненко Мария Игоревна, м. н. с. лаборатории материалов и процессов водородной энергетики, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация, e-mail: m_chebanenko@list.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1461-579X>.

Попков Вадим Игоревич, к. х. н., вед. н. с., заведующий лабораторией материалов и процессов водородной энергетики, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация, e-mail: vip-07@yandex.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8450-4278>.

Поступила в редакцию 11.08.2021; одобрена после рецензирования 23.09.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.138

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3675>

Наноразмерные пленки Pd-Pb как модификаторы поверхности мембран из Pd,Cu-сплавов, используемых для глубокой очистки водорода

А. А. Скрынников¹, А. И. Федосеева¹, Н. Б. Морозова^{1✉}, А. И. Донцов^{2,3},
А. В. Введенский¹, О. А. Козадеров¹

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

²Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
Ленинский проспект, 49, Москва 119334, Российская Федерация

³Воронежский государственный технический университет,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи – выявление роли толщины слоя свинцово-палладиевого сплава, напыленного на медно-палладиевую мембрану, в процессах катодной инжекции и анодной экстракции атомарного водорода.

Объектами исследования служили медно-палладиевые пленочные электроды толщиной ~ 4 мкм, полученные методом магнетронного распыления мишени состава 56 ат. % Cu и 44 ат. % Pd. Исследования выполнены методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии в деаэрированном водном растворе 0.1 М H₂SO₄. Расчет параметров водородопроницаемости проведен с привлечением метода математического моделирования для образцов конечной толщины.

Методами катодной инжекции и анодной экстракция атомарного водорода исследовано влияние модификации поверхности мембранной фольги твердого раствора системы Pd-Cu на диффузионные и кинетические параметры водородопроницаемости.

Установлено, что даже небольшая добавка Pd-Pb (пленка толщиной 2 нм) приводит к снижению концентрации атомарного водорода и коэффициента диффузии в фольге. По мере увеличения толщины покрытия наблюдается рост диффузионных параметров процессов инжекции и экстракции водорода, однако водородопроницаемость не достигает уровня немодифицированного сплава. Основной кинетический параметр – константа скорости экстракции водорода – изменяется нелинейно с увеличением толщины покрытия.

Ключевые слова: твердые растворы систем Pd-Cu и Pd-Pb, пленочные электроды, катодная инжекция и анодная экстракция атомарного водорода, водородопроницаемость

Благодарности: работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта №19-19-00232.

Для цитирования: Скрынников А. А., Федосеева А. И., Морозова Н. Б., Донцов А. И., Введенский А. В., Козадеров О. А. Наноразмерные пленки Pd-Pb как модификаторы поверхности мембран из Pd, Cu-сплавов, используемых для глубокой очистки водорода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 561–569. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3675>

For citation: Skrynnikov A. A., Fedoseeva A. I., Morozova N. B., Dontsov A. I., Vvedensky A. V., Kozaderov O. A. Pd-Pb nanoscale films as surface modifiers of PdCu alloy membranes used for hydrogen ultrapurification. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 561–569. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3675>

✉ Морозова Наталья Борисовна, e-mail: mnb@chem.vsu.ru

© Скрынников А. А., Федосеева А. И., Морозова Н. Б., Донцов А. И., Введенский А. В., Козадеров О. А., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время возрастает спрос на водород высокой чистоты (~99.999 масс. %), который используется, в частности, в низкотемпературных топливных элементах с полимерным мембранным электролитом [1]. Наиболее перспективными материалами для очистки водорода являются металлические мембраны, изготовленные из палладия либо бинарных сплавов на его основе, которые отличаются более высокой селективностью по сравнению с полимерами [2]. Кроме того, палладиевые сплавы обладают достаточно редким сочетанием таких свойств, как прочность и пластичность, высокая удельная водородопроницаемость, низкая водородная дилатация, а также повышенная коррозионная стойкость в агрессивных газовых средах [3].

К недостаткам чистого палладия следует отнести, прежде всего, водородное охрупчивание, наличие фазового перехода α -Pd-H \leftrightarrow β -Pd-H и склонность к отравлению [4], для устранения которых его легируют другими металлами. Особый интерес представляют гомогенные сплавы системы Pd-Cu, поскольку их использование обеспечивает снижение стоимости мембранного материала за счет пониженного содержания Pd. Кроме того, обогащенная палладием ГЦК-фаза твердого раствора повышает устойчивость Pd-Cu-сплавов к отравлению поверхности H_2S [1].

Одним из наиболее приемлемых способов получения мембран для очистки водорода является магнетронное распыление мишени соответствующего состава [5–7]. В частности, механическая прочность упорядоченного твердого раствора Pd-Cu, полученного магнетронным распылением, заметно выше, чем у палладия, что и позволяет рекомендовать такой сплав к использованию, в виде тонкой фольги, при изготовлении мембран глубокой очистки водорода.

Немаловажно и то, что согласно данным различных исследований, каталитическая эффективность палладия в процессах электроокисления может быть значительно улучшена путем его легирования свинцом [8, 9].

Высокая прочность при сохранении пластичности — необходимое сочетание свойств для фольги мембранных элементов глубокой очистки водорода [5]. Образование твердого раствора Pd-Pb (5 ат. % Pb), полученного методом магнетронного распыления, происходит путем дискретного зарождения с дальнейшим ростом островков и их коалесценцией. При средней тол-

щине покрытия ~10 нм достигается лабиринтная морфология поверхности.

Сообщения об исследованиях, проводимых на Pd,Pb-сплавах в реакции выделения водорода, крайне ограничены. В основном они посвящены изучению каталитических свойств сплавов этой системы в реакциях электроокисления [10–12], органического синтеза [13], а также в квантово-химических исследованиях [14]. Повышение селективности катализаторов, используемых в промышленных процессах, имеет важное значение и с точки зрения улучшения технологии производства.

Цель данной работы — выявление роли толщины слоя свинцово-палладиевого сплава, нанесенного на медно-палладиевую мембрану, в процессах катодной инжекции и анодной экстракции атомарного водорода.

2. Экспериментальная часть

Исследования проведены на медно-палладиевых пленочных электродах толщиной ~ 4 мкм, полученных методом магнетронного распыления мишени состава 56 ат. % Cu и 44 ат. % Pd. На поверхность электродов методом магнетронного распыления мишени состава 95 ат. % Pd и 5 ат. % Pb нанесено покрытие, толщиной от 2 до 10 нм. Распыление проводили в среде Ar (10^{-1} Па), исходный вакуум — 10^{-3} Па. Скорость роста составляла 4 нм/с. Мощность магнетрона в процессе роста фольги твердого раствора Pd-Cu составляла 750–790 Вт, покрытия из твердого раствора Pd-Pb — 630–650 Вт. Для оценки структуры покрытия твердого раствора Pd-Pb его одновременно наносили на поверхность фольги и на поверхность синтетической слюды. Структуру исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Carl Zeiss Libra 120, Германия*).

Электрохимические измерения проведены в стеклянной трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата IPC-Compact методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии в деаэрированном водном растворе 0.1 М H_2SO_4 [15]. Потенциалы пересчитаны относительно стандартного водородного электрода.

Рабочий электрод изготовлен из спектрально чистого графита; на его поверхность с помощью токопроводящего графитового клея нанесены образцы пленок.

Для удаления следов поверхностных оксидов, образующихся на сплавах даже в деаэрирован-

* Исследование выполнено на оборудовании ЦКП НО ВГУ

ном растворе, электрод перед получением вольтамперограмм выдерживали в течение 500 с при постоянном потенциале $E_{\text{подг}} = 0.40$ В, при котором через электрод протекал слабый, на уровне $-1 \div -5$ мкА, катодный ток. Значения $E_{\text{подг}}$ выбиралось из условия $E_{\text{подг}} < E(0)$, а длительность предподготовки определялась выходом катодного тока на стационарное значение.

Получение потенциодинамических $i, E(t)$ -кривых прямого и обратного хода вели при скорости сканирования потенциала $dE/dt = 5$ мВ/с. Циклические вольтамперные кривые ограничивали потенциалами, отвечающими выделению водорода ($E_c = -0.15$) и кислорода ($E_a = 1.55$ В). Получение циклических вольтамперограмм на всех электродах начинали от потенциала $E_{\text{подг}}$ в катодную область, до возникновения заметного катодного тока восстановления водорода. Затем меняли направление сканирования потенциала, возвращая его к значению $E_{\text{подг}}$.

Перед получением каждой двухступенчатой катодно-анодной i, t -кривой на рабочий электрод в течение 500 с подавали потенциал предполяризации $E_{\text{подг}} = 0.40$ В. Катодную кривую спада тока получали при потенциале катодного наводороживания $E_c = -0.15$ В, одинаковом для всех исследуемых образцов; продолжительность процесса наводороживания t_c составляла от 1 до 10 с. После этого на электрод подавали потенциал ионизации атомарного водорода E_H^a , который предварительно находили по анодному пику на циклической вольтамперограмме, соответствующей каждому образцу, для учета неоднородности поверхности образцов после ее модификации. Спад тока фиксировали до выхода его на постоянное значение, которое обычно происходило в

течение ~ 500 с. После этого, не отключая ячейки и не вынимая из нее электрода, вновь подавали на него потенциал предполяризации $E_{\text{подг}}$ и повторяли процедуру, последовательно увеличивая продолжительность процесса наводороживания.

Важно, что при времени наводороживания менее 10 с не происходит образования гидридов палладия, а концентрация водорода в сплаве (Pd/H), рассчитанная по экспериментальным данным за период наводороживания 10 с, не превышает 0.02 и остается на уровне α -фазы твердого раствора Pd-H.

Следует отметить, что обработку результатов проводили только по данным для катодного спада тока, соответствующего $t_c = 10$ с. Расчет параметров водородопроницаемости проведен с привлечением метода математического моделирования для образцов конечной толщины [17].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены ПЭМ изображения изображенной пленки сплава Pd-Pb толщиной 5 (а) и 10 нм (б).

Покрытие толщиной 5 нм представляет собой отдельные островковые фрагменты Pd-Pb, увеличение толщины покрытия до 10 нм приводит к слиянию наноразмерных островков и формированию лабиринтной морфологии.

Типичные циклические вольтамперограммы, полученные на тонком Pd,Cu-электроде без его модификации и с покрытием Pd-Pb различной толщины, представлены на рис. 2.

При потенциале $E \approx 0.00$ В на анодной ветви кривой появляется пик ионизации атомарного водорода. На не модифицированном Pd,Cu-электроде пик ионизации расположен в области отрицательных токов. Однако появле-

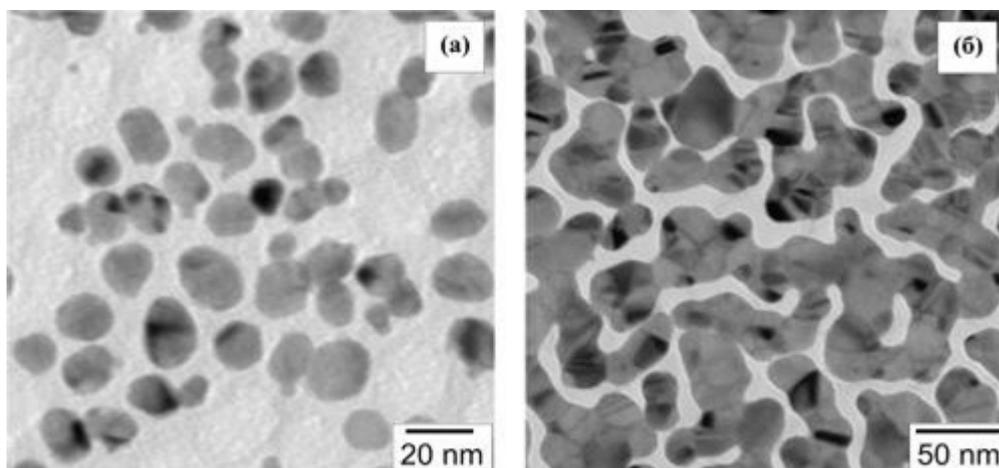


Рис. 1. ПЭМ изображения пленок сплава Pd-Pb (5 ат. % Pb) толщиной 5 нм (а) и 10 нм (б) [5]

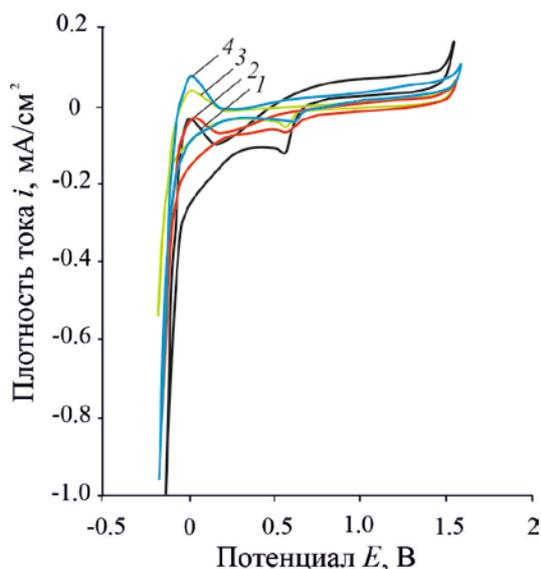


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы для исходных образцов фольги твердого раствора системы Pd-Cu (1) и после нанесения покрытия Pd-Pb различной толщины L : 2 (2); 5 (3); 10 нм (4)

ние даже тонкого (~ 2 нм) покрытия твердого раствора Pd-Pb оказывает заметное влияние на ионизацию атомарного водорода, что выражается в некотором снижении и уширении анодного пика.

На немодифицированном образце фольги в интервале потенциалов 0.75–1.25 В наблюдается небольшой размытый пик, который может быть связан с окислением палладия по уравнению



или



Равновесный потенциал обеих реакций $E_{\text{равн}} = 0.825$ В [16]. В исследуемом растворе ($\text{pH} \sim 1.2$) не происходит образование поверхностных оксидов как меди, так и свинца. Для других образцов такой пик не характерен, что можно связать с тем, что поверхность заблокирована островковыми наноразмерными фрагментами Pd-Pb. На катодной ветви кривой при потенциале ~ 0.60 В наблюдается четкий пик восстановления окисленного палладия.

Ступенчатые катодно-анодные хроноамперограммы, полученные для всех исследуемых образцов, представлены на рис. 3. По мере увеличения периода наводороживания t_c наблюдается постепенный рост скорости ионизации водорода. Характер спада тока как на анодных, так и катодных хроноамперограммах для всех образцов остается неизменным, что свидетельствует

о сохранении механизма процессов инжекции и экстракции водорода. Отметим, что на всех исследуемых образцах основной анодный спад тока происходит в течение 20 секунд.

С увеличением толщины наноразмерного покрытия происходит рост скорости ионизации и инжекции атомарного водорода. Причем для образца с покрытием толщиной $L = 10$ нм характерно наличие максимальной скорости процесса при $t_c = 10$ с.

Таким образом, покрытие Pd-Pb толщиной даже 2 нм оказывает заметное влияние на кинетику процесса. Это выражается в росте скорости инжекции и экстракции атомарного водорода по мере увеличения толщины покрытия.

Как следует из данных моделирования процесса наводороживания пленочных образцов [17], катодный спад тока при потенциостатической поляризации электрода описывается уравнением:

$$i_c(t; \eta_c) = i_c^\infty(\eta_c) + \frac{F\bar{k} [c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^e]}{\left(1 + \frac{\bar{k}L}{2D}\right)} \cdot \exp\left[-\frac{\bar{k}t}{\left(1 + \frac{\bar{k}L}{2D}\right)L}\right]. \quad (1)$$

Здесь i_c^∞ – предельный катодный ток, D – коэффициент твердофазной диффузии атомарного водорода, L – толщина пленочного образца, \bar{k} – константа скорости экстракции атомарного водорода, $\Delta c_{\text{H}} = [c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^e]$ – изменение концентрации атомарного водорода \bar{H} , расположенного в подповерхностной части сплава, c_{H}^s – молярная концентрация \bar{H} в приповерхностном слое мембраны, c_{H}^e – равновесная концентрация атомарного водорода в металлическом образце.

После ряда преобразований уравнение (1) для случая $\frac{\bar{k}L}{2D} \ll 1$, когда значительно заторможен процесс внедрения атомарного водорода в пленку, имеет более простой вид

$$\ln[i_c(t; \eta_c) - i_c^\infty(\eta_c)] = \ln[F\bar{k}[c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^e] - \frac{\bar{k}t}{L}]. \quad (2)$$

Данное уравнение соответствует достаточно малой, до 4 с, продолжительности спада тока, и отвечает режиму смешанной фазогранично-диффузионной кинетике. Для случая, когда $\frac{\bar{k}L}{2D} \gg 1$, а также при диффузионной кинетике процесса инжекции атомарного водорода, уравнение (2) преобразуется:

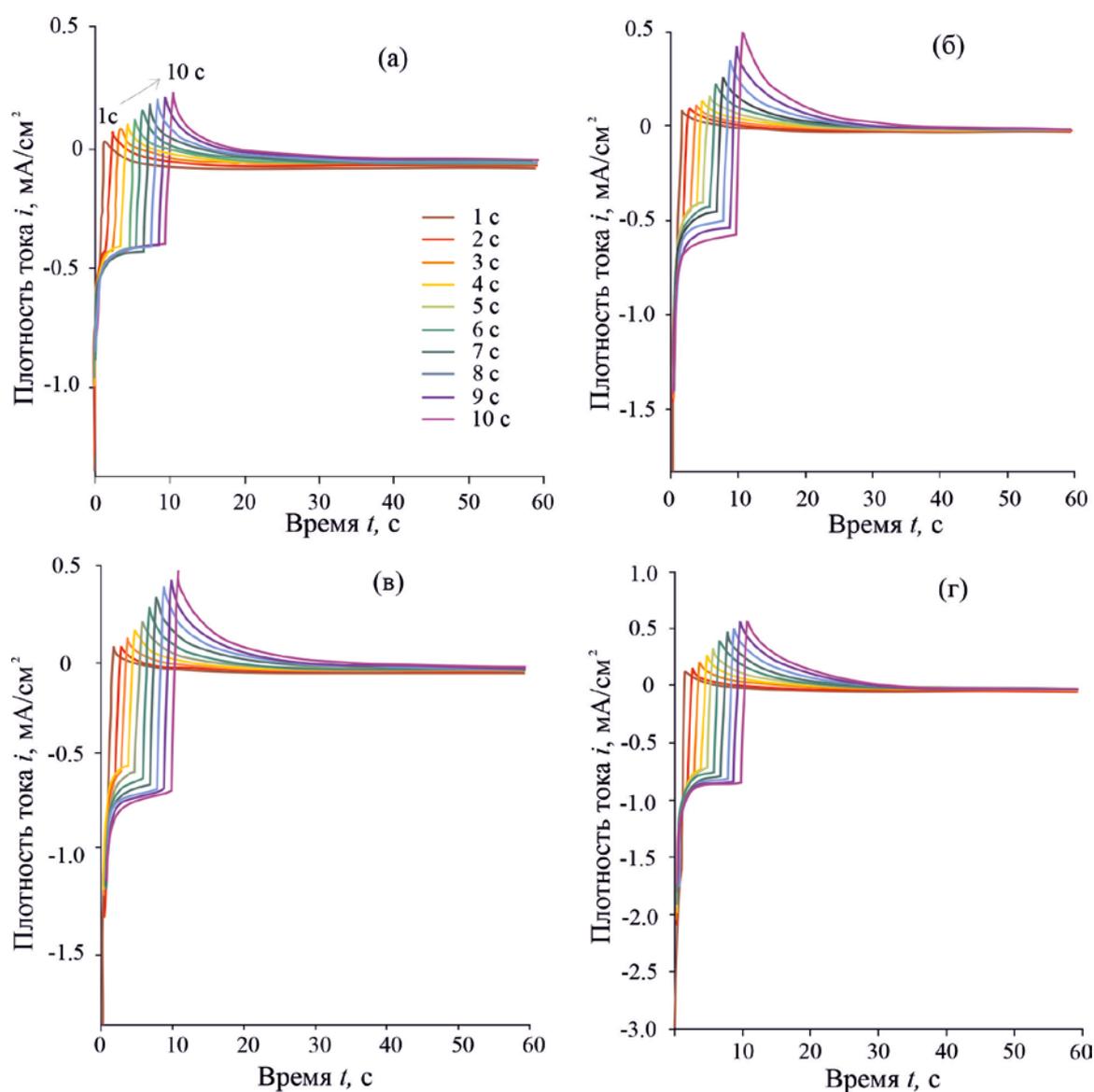


Рис. 3. Катодно-анодные хроноамперограммы для образцов фольги твердого раствора Pd-Cu: без покрытия (а), с покрытием Pd-Pb толщиной: 2 (б), 5 (в) и 10 нм (г)

$$\ln[i_c(t; \eta_c) - i_c^\infty(\eta_c)] = \ln\left[\frac{2FD}{L}[c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^e]\right] - \frac{2Dt}{L^2}. \quad (3)$$

Согласно (2) и (3) возможно спрямление катодной хроноамперограммы в критериальных координатах $\ln[i_c(t; \eta_c) - i_c^\infty(\eta_c)] - t$. Из линеаризованных хроноамперограмм рассчитаны основные параметры водородопроницаемости модифицированных Pd-Cu образцов, которые представлены на рис. 4. Поскольку исследуемые образцы использовались в эксперименте однократно, рельеф поверхности фольги от опыта к опыту несколько различался, что отразилось в достаточно высоких значениях доверительных интервалов найденных параметров.

На рис. 4в представлены коэффициенты водородопроницаемости K_D для всех изученных образцов, рассчитанные по формуле:

$$K_D = D^{1/2} \Delta c_{\text{H}}. \quad (4)$$

Использование данного коэффициента удобно в тех случаях, когда невозможно отдельно найти коэффициенты диффузии, а также для сравнения значений водородопроницаемости, найденной другими методами.

Анализируя полученные данные, можно отметить неоднозначное влияние толщины покрытия на параметры водородопроницаемости. Уже при толщине покрытия ~2 нм происходит значительное увеличение коэффициента

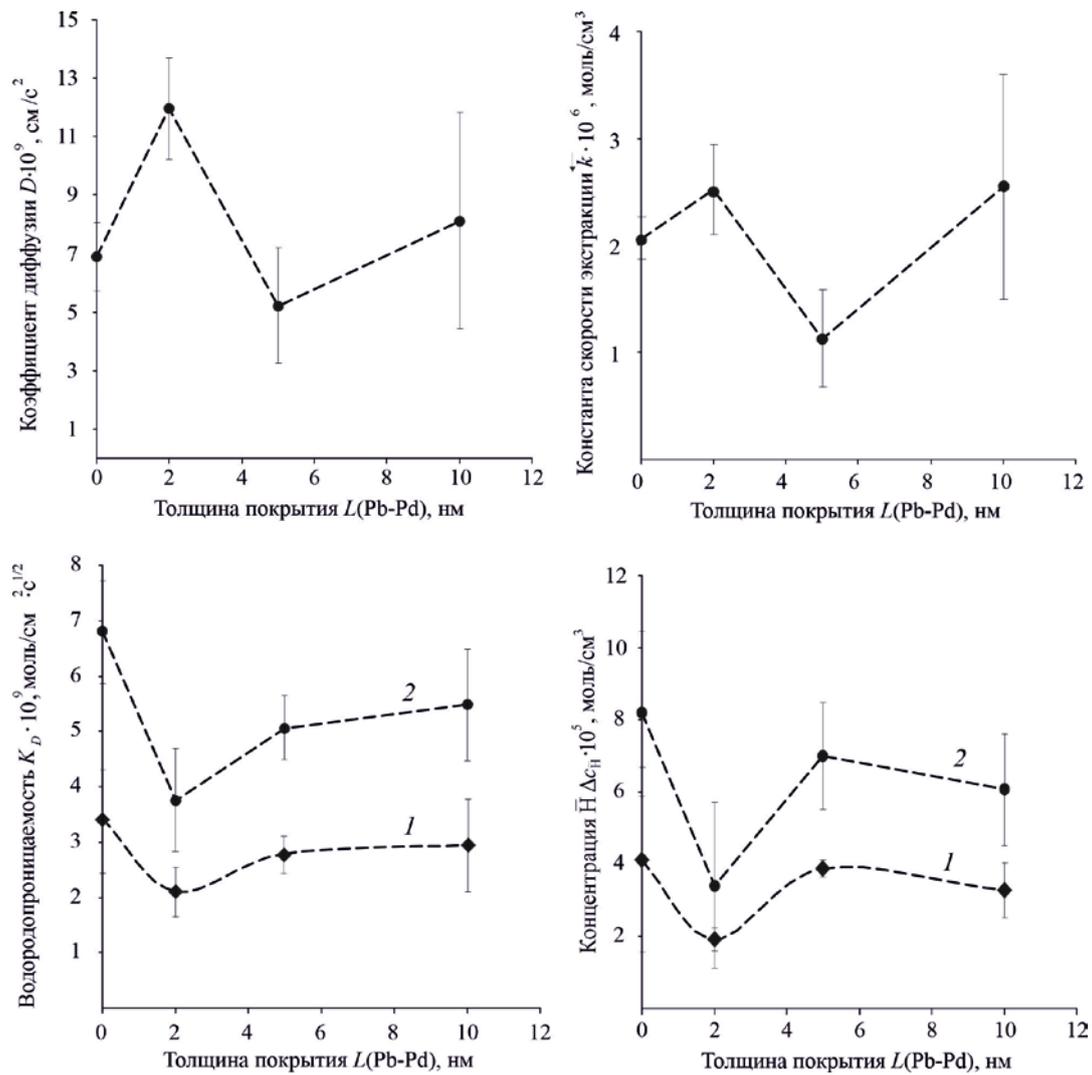


Рис. 4. Зависимости диффузионных и кинетических характеристик процесса наводороживания от толщины покрытия сплавом Pd-Pb, полученные в условиях диффузионного (1) и смешанного (2) режимов поляризации

диффузии D по сравнению с немодифицированным сплавом. Дальнейший рост толщины наноразмерных покрытий L сопровождается снижением величины D . Однако увеличение сплошности покрытий при их толщине 10 нм демонстрирует небольшой рост коэффициента диффузии. Характер зависимости константы скорости экстракции k от L аналогичен зависимости коэффициента диффузии.

Противоположное влияние наблюдается на зависимости изменения концентрации атомарного водорода Δc_H от толщины покрытия. Отметим, что данные значения рассчитаны с учетом реализации разных кинетических режимов процесса инъекции атомарного водорода. Логично предположить, что величины Δc_H , соответствующие начальному моменту времени, достаточно малы, тогда как с увеличением времени ин-

жекции все большее количество H может проникнуть в металлическую мембрану.

Значительный интерес представляет зависимость коэффициента водородопроницаемости от L (рис. 4в). Согласно (4), наибольший вклад в значение K_D вносит величина Δc_H . Можно заключить, что независимо от реализуемого режима инъекции атомарного водорода в фольгу, модификация твердым раствором Pd-Pb поверхности фольги в целом снижает ее водородопроницаемость. В то же время с увеличением толщины покрытий водородопроницаемость растет, хотя и не достигает значения для немодифицированного образца. Предполагается, что покрытие Pd-Pb блокирует активные центры сорбции водорода на поверхности подложки Pd-Cu, не создавая при этом новых каталитически активных центров, если толщина покрытия составляет 2 нм.

Полный анодный спад тока, согласно [17], описывается уравнением

$$i_a(t) = i_a^\infty + \frac{2FD}{L} [c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^e] \times \left(\exp\left(-\frac{\pi^2 D(t-t_c)}{4L^2}\right) - \exp\left(-\frac{\pi^2 D(2t-t_c)}{4L^2}\right) \right), \quad (5)$$

которое линейризуется при достаточно заметных значениях t , сопоставимых с t_c :

$$\ln\left(\frac{i_a(t) - i_a^\infty}{i_a(t_c) - i_a^\infty}\right) \approx -\frac{\pi^2 D(t-t_c)}{4L^2}, \quad (6)$$

что позволяет с помощью графической обработки рассчитать D . Далее с использованием полученного значения D проводится графическая линейризация уже полного уравнения (5), представленного в логарифмической форме:

$$\ln[i_a(t) - i_a^\infty] = \ln\left(\frac{2FD}{L} [c_{\text{H}}^s(\eta_c) - c_{\text{H}}^e]\right) + \ln\left(\exp\left(-\frac{\pi^2 D(t-t_c)}{4L^2}\right) - \exp\left(-\frac{\pi^2 D(2t-t_c)}{4L^2}\right)\right). \quad (7)$$

Отметим, что уравнение (7) справедливо в рамках весьма общей модели смешанной твердофазно-диффузионной кинетики, которая реализуется при достаточно больших (> 20 с) временах протекания процесса.

Анализ значений параметров, рассчитанных по анодным спадам тока (табл. 1) позволяет сделать вывод, что по мере роста толщины пленки наблюдается снижение как коэффициентов диффузии, так и концентрации атомарного водорода в сплаве.

Тем не менее, концентрация водорода для образца с покрытием толщиной 10 нм, как и коэффициент водородопроницаемости, оказываются выше по сравнению с другими образцами. Можно предположить, что увеличение площади поверхности подложки оказывает определенное влияние на водородопроницаемость. В частности, рассчитанные по анодным спадам тока параметры D оказались несколько ниже найденных

по катодным хроноамперограммам. Последнее можно объяснить эффектом дилатации кристаллической решетки сплавов Pd [18], а также необратимой сорбцией атомарного водорода объемом твердой фазы [19].

4. Выводы

1. Модификация поверхности Pd,Cu-сплава (56 ат. % Cu – 44 ат. % Pd) наноразмерными островковыми пленками сплава системы Pd-Pb оказывает достаточно заметное влияние на параметры водородопроницаемости. В частности, с увеличением средней толщины Pd,Pb-пленки наблюдается рост не только скорости инжекции атомарного водорода, но и скорости его ионизации.

2. Даже небольшая добавка Pd-Pb (пленка толщиной 2 нм) приводит к снижению как концентрации атомарного водорода в сплаве Cu-Pd, так и коэффициента диффузии K_D .

3. По мере увеличения толщины Pd,Pb-пленки на поверхности подложки из сплава Pd-Cu наблюдается рост диффузионных параметров процессов инжекции и экстракции H, однако водородопроницаемость не достигает уровня немодифицированного сплава. Основной кинетический параметр – константа скорости экстракции водорода – изменяется нелинейно с увеличением толщины покрытия.

4. Более достоверные данные по кинетике процесса наводороживания могут быть получены при обработке катодных хроноамперограмм, не осложненных явлениями дилатации и необратимой сорбции водорода.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Таблица 1. Характеристики анодной экстракции водорода в пленочные образцы твердого раствора Pd-Cu, с разной толщиной (L) модифицирующего слоя Pd-Pb

L , нм	$D \times 10^9$, см ² /с	$\Delta c_{\text{H}} \times 10^5$, моль/см ³	$K_D \times 10^9$, моль/см ² с ^{1/2}
0	4.83 ± 1.89	8.13 ± 3.79	5.65
2	3.90 ± 0.41	4.95 ± 1.25	3.10
5	2.31 ± 1.04	3.29 ± 2.26	1.58
10	0.85 ± 0.43	17.54 ± 10.59	5.11

Список литературы

1. Al-Mufachi N. A., Steinberger-Wilckens R. Influence of temperature and pressure on surface modified Pd-Cu alloy foils for hydrogen purification applications. *Thin Solid Films*. 2018;646: 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.11.032>
2. Akamatsu T., Kume Y., Komiyai K., Yukawa H., Morinaga M., Yamaguchi S. Electrochemical method for measuring hydrogen permeability through metals. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005;393: 302–306. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.007>
3. Горбунов С. В., Канныкин С. В., Пенкина Т. Н., Рошан Н. П., Чистов Е. М., Бурханов Г. С. Сплавы палладия со свинцом для очистки и выделения водорода из водородсодержащих газовых смесей. *Металлы*. 2017;2017(1): 63–69. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28394805>
4. Endo N., Furukawa Y., Goshome K., Yaegashi S., Mashiko K., Tetsuhiko M. Characterization of mechanical strength and hydrogen permeability of a Pd-Cu alloy film prepared by one-step electroplating for hydrogen separation and membrane reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(16): 8290–8297. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.089>
5. Горбунов С. В., Донцов А. И., Синецкая Д. А. Структура и ориентационные изменения в процессе роста пленок твердого раствора Pd-5%(ат.)-Pb. *Материаловедение*. 2019;5: 10–13. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37711788>
6. Иевлев В. М., Солнцев К. А., Донцов А. И., Максименко А. А., Канныкин С. В. Водородопроницаемость тонкой конденсированной фольги Pd-Cu: зависимость от температуры и фазового состава. *Журнал технической физики*. 2016;86(3): 149–151. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25669336>
7. Иевлев В. М., Максименко А. А., Канныкин С. В., Белоногов Е. К., Володина М. С., Рошан Н. П. Структура и механические свойства конденсированной фольги твердого раствора Pd-Cu. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(4): 521–529. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27474855>
8. Wang Y., Nguyen T. S., Liu X. W., Wang X. Novel palladium–lead (Pd–Pb/C) bimetallic catalysts for electrooxidation of ethanol in alkaline media. *Journal of Power Sources*. 2010;195(9): 2619–2622. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.072>
9. Diao Y. Y., Yan R. Y., Zhang S. J., Yang P., Li Z. X., Wang L., Dong H. F. Effects of Pb and Mg doping in Al₂O₃-supported Pd catalyst on direct oxidative esterification of aldehydes with alcohols to esters. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009;303: 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.12.023>
10. Anderson J. A., Richard J. M., Wells P. K. Pd catalysed hexyne hydrogenation modified by Bi and by Pb. *Journal of Catalysis*. 2009;261(2): 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.11.023>
11. Xingwen Y., Peter G. P. Novel Pd–Pb/C bimetallic catalysts for direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2009;192(2): 279–284. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.036>
12. Faroppa M. L., Muscia J. J., Chiossoab M. E., Caggianoa C. G., Bideberripec H. P., Garacia Fierro J. L., Siri G. J., Casella M. L. Oxidation of glycerol with H₂O₂ on Pb-promoted Pd/Г-Al₂O₃ catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*. 2016;37(11): 1982–1990. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62531-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62531-7)
13. Khawar A., Aslam Z., Zahir A., Akbar I., Abbas A. Synthesis of Femur extracted hydroxyapatite reinforced nanocomposite and its application for Pb (II) ions abatement from aqueous phase. *International Journal Biological Macromolecules*. 2019;122: 667–676. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.223>
14. Wei L., Yao X., Tian X., Cao M., Chen W., She Y., Zhang, S. DFT investigation of the effects of doped Pb atoms on Pd_n clusters (13 ≤ n ≤ 116). *Computational and Theoretical Chemistry*. 2011;966(1-3): 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2011.03.041>
15. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Бредина И. П. Катодная инжекция, анодная экстракция и диффузия водорода в металлургических Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавах. II. Экспериментальные данные. *Конденсированные и межфазные границы*. 2014;16(2): 178–188. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21785796>
16. Абиев Р. Ш. и др. *Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия*. СПб.: Мир и Семья; 2004. 837 с.
17. Морозова Н. Б., Введенский А. В., Максименко А. А., Донцов А. И. Тонкослойная многоцикловая катодно-анодная хроноамперометрия процессов инжекции/экстракции атомарного водорода в металл с учетом стадии фазограничного обмена. *Электрохимия*. 2018;54(4): 395–407. <https://doi.org/10.7868/s0424857018040023>
18. Barlag H., Opara L., Züchner H. Hydrogen diffusion in palladium based f.c.c. alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002;330-332: 434–437. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01459-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01459-1)
19. Морозова Н. Б., Введенский А. В. Катодная инжекция, анодная экстракция и диффузия водорода в металлургических Cu, Pd- и Ag, Pd-сплавах. III. Учет необратимой сорбции водорода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(1): 81–90. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25946624>

Информация об авторах

Скрынников Александр Александрович, студент 5 курса, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: aleks-skrynnikov@yandex.ru

Федосеева Анастасия Игоревна, аспирантка 3 года кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: Kanamepsp@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6041-7460>.

Морозова Наталья Борисовна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: mnb@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-40116510>.

Донцов Алексей Игоревич, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики, Воронежский государственный

технический университет, Воронеж, Российская Федерация; с. н. с., Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: dontalex@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3645-1626>.

Введенский Александр Викторович, д. х. н., профессор, профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alvved@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>.

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

Поступила в редакцию 07.06.2021; одобрена после рецензирования 15.06.2021; принята к публикации 15.09.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.64

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3676>

Синтез и свойства водных растворов графт-сополимеров хитозана и *N*-винилимидазола

А. В. Сорокин^{1,2}, М. Г. Холявка^{1,3}, М. С. Лавлинская^{2✉}

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

²Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Проект Революции, 19, Воронеж 394036, Воронеж, Российская Федерация

³Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская, 33, Севастополь 299053, Российская Федерация

Аннотация

Целью настоящей работы является синтез графт-сополимеров хитозана с *N*-винилимидазолом различного состава и исследование свойств их водных растворов.

Графт-сополимеры хитозана и *N*-винилимидазола получены растворной полимеризацией в присутствии окислительно-восстановительного инициатора церий-аммоний нитрата. Синтезированные графт-сополимеры охарактеризованы ИК-спектроскопией для определения их составов, а привитые боковые цепи поли-*N*-винилимидазола – гель-проникающей хроматографией для определения их молекулярных масс и индекса полидисперсности. Установлено, что полученные продукты характеризуются высокими значениями выходов, эффективности прививки и низкими значениями индекса полидисперсности. Найдено, что при содержании звеньев *N*-винилимидазола выше 57 % масс. синтезированные графт-сополимеры являются водорастворимыми. Водные растворы полученных сополимеров охарактеризованы с помощью методов динамического светорассеяния, просвечивающей электронной микроскопии и лазерного доплеровского микроэлектрофореза. Исследование показало, что макромолекулы графт-сополимеров в водных растворах обладают стимулочувствительными свойствами по отношению к реакции среды, а при концентрации выше 10⁻² % масс характеризуются склонностью к самоассоциации, образуя агрегаты типа ядро-корона, геометрия которых в зависимости от молекулярных масс привитых цепей. Ассоциаты макромолекул в растворах характеризуются положительными значениями электрокинетического потенциала, значение которого также зависит от реакции среды. Таким образом, установлено, что инициатор церий-аммоний нитрат позволяет получать с высокими выходами графт-сополимеры хитозана и *N*-винилимидазола, проявляющие стимулочувствительные свойства в водных растворах и склонные к самоассоциации при концентрации выше 10⁻² % масс.

Ключевые слова: графт-сополимеры, водные растворы *полимеров*, стимулочувствительность, хитозан, *N*-винилимидазол

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-74-20053. Данные ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света и лазерного доплеровского микроэлектрофореза получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

Для цитирования: Сорокин А. В., Холявка М. Г., Лавлинская М. С. Синтез и свойства водных растворов графт-сополимеров хитозана и *N*-винилимидазола. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 570–577. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3676>

For citation: Sorokin A. V., Kholiyavka M. G., Lavlinskaya M. S. Synthesis of chitosan and *N*-vinylimidazole graft-copolymers and the properties of their aqueous solutions. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 570–577. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3676>

✉ Лавлинская Мария Сергеевна, e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com

© Сорокин А. В., Холявка М. Г., Лавлинская М. С., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время всю большее внимание исследователей приковано к полимерным материалам природного происхождения. Одним из наиболее востребованных является хитозан. Этот поли- β -гликозид представляет собой линейный сополимер *D*-глюкозамина и *N*-ацетил-*D*-глюкозамина, соединенных между собой 1,4- β -гликозидными связями [1]. Получают хитозан путем щелочного деацетилирования хитина – натурального полисахарида, являющегося основной панцирей ракообразных и насекомых, а также присутствующего в телах грибов [2]. Благодаря широко представленным возобновляемым источникам сырья для получения хитозана, последний является вторым по распространенности биополимером, обладающим рядом практически значимых свойств. Отдельно стоит отметить такие из них, как низкая токсичность, биосовместимость и собственная биологическая активность, позволяющие использовать хитозан в биомедицинских целях [1, 3]. Например, в литературе широко представлена информация об использовании макромолекул различной архитектуры на основе хитозана как носителя биологически активных веществ и лекарственных средств для пероральной [4] и трансдермальной доставки [5], в создании инновационных перевязочных и ранозаживляющих материалов [6–7], в тканевой инженерии [8–9] и др.

Как и многие материалы естественного происхождения хитозан имеет ряд особенностей, затрудняющих работу с ним. Свойства полимеров во многом определяются величиной их молекулярной массы (ММ), поэтому хитозан с ММ более 20 000 не растворим в воде, а при более высоких значениях указанного параметра характеризуются способностью к растворению в водных растворах одноосновных кислот за счет протонирования свободной аминогруппы глюкозаминных звеньев [1, 3]. Приведенные факторы могут ограничивать возможности использования хитозана. В связи с этим целесообразно проводить модификацию его макромолекул, расширяя рН-диапазон растворения полимера в водных средах.

Одной из наиболее доступных форм модификации полисахаридов является проведение графт-сополимеризации, не требующей создания жестких условий или использования дорогостоящих реагентов [10–11]. Варьируя частоту прививки боковых цепей у образующихся графт-сополимеров, можно изменять конформацию их полимерных макромолекул в водных растворах.

Таким образом становится возможным формирование жестких макромолекулярных «щеток» или мягких статистических клубков, а также изменять способность макромолекул образовывать конъюгаты с различными низко- и высокомолекулярными соединениями [12–13]. Кроме того, введение боковых цепей с функциональными заместителями также увеличивает способность графт-сополимеров к взаимодействию с различными веществами [14–15].

Перспективным сомономером для получения графт-сополимеров хитозана является *N*-винилимидазол. Содержащийся в его составе азольный цикл характеризуется высокой комплексообразующей способностью, обусловленной способностью к кислотно-основным и стехиометрическим взаимодействиям, а также образованию водородных связей [16]. Более того, его гомополимер – поли-*N*-винилимидазол – является водорастворимым в широком диапазоне концентраций и обладает собственной физиологической активностью: способен выступать в качестве катализатора, а также, как и хитозан, обладает антибактериальной активностью [17–19]. Сочетание этих свойств позволяет предположить, что графт-сополимеры хитозана и *N*-винилимидазола будут являться перспективными материалами для, например, биомедицинского применения.

В связи с выше сказанным, цель настоящей работы – синтез графт-сополимеров хитозана с *N*-винилимидазолом различного состава и исследование свойств их водных растворов.

2. Экспериментальная часть

В работе использован хитозан (ХТЗ) с молекулярной массой $600 \cdot 10^3$ и степенью деацетилирования 0.85; товарный мономер *N*-винилимидазол (ВИ), все Sigma Aldrich, Германия. Полимер использовали без дополнительной очистки, мономер дистиллировали в вакууме непосредственно перед использованием ($T_{\text{кип}} = 78\text{--}79$ °C/11 мм. рт. ст.; $n_D^{20} = 1.5338$). В качестве инициатора радикального процесса использовали церий-аммоний нитрат (Acros Organics, США) без дополнительной очистки.

Графт-сополимеры получали растворной полимеризацией в условиях окислительно-восстановительного иницирования. Навеску хитозана массой 0.5 г помещали в 100 мл 2 %-ного раствора уксусной кислоты и выдерживали при комнатной температуре до полного растворения полисахарида. Затем в смесь вносили рас-

считанное количество мономера и инициатора (табл. 1) и оставляли при температуре 25 ± 2 °С в течение 8 часов. Образовавшийся графт-сополимер выделяли путем осаждения в ацетон, после чего растворяли в воде, отфильтровывали, фильтрат подвергали диализу против дистиллированной воды через целлофановую мембрану с размером пор 12 кДа в течение 7 суток, после чего сушили лиофильно до постоянной массы. Выход продуктов составлял 52–76 %.

Таблица 1. Условия синтеза графт-сополимеров

№ п/п	ХТЗ, г	2 %-ная CH_3COOH , мл	ВИ, мл	ЦАН, г	Выход, %
1	0.5	100	0.1	0.06	52
2	0.5	100	0.5	0.10	61
3	0.5	100	1.0	0.15	69
4	0.5	100	1.5	0.20	76

Молекулярные массы боковых привитых цепей и индекс полидисперсности (PDI) определяли методом гель-проникающей хроматографии согласно методике, представленной в [14].

Эффективность прививки (ЭП) рассчитывали по следующей формуле [14]:

$$\text{ЭП} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100,$$

где m_1 и m_2 – массы исходного хитозана и очищенного высушенного графт-сополимера, г, соответственно.

Составы полученных сополимеров определяли методом ИК спектроскопии. Спектры регистрировались на приборе Bruker Vertex 70 (Bruker Optics, Германия) с Фурье-преобразователем методом нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне частот $500 - 4000$ см^{-1} . Состав рассчитывался из соотношения площадей полос поглощения при 1591 и 1420 см^{-1} , относящихся к колебаниям первичной аминогруппы хитозана и связи $-\text{C}=\text{N}-$ азольного цикла, соответственно.

Свойства водных растворов синтезированных графт-сополимеров с различной концентрацией последних исследовали методом динамического светорассеяния с помощью прибора Malvern ZetaSizer Nano (Malvern Instruments, Великобритания), оборудованном He-Ne лазером мощностью 25 мВт и длиной волны $\lambda = 632.8$ нм. Съемка осуществлялась под углом 90° при 25 °С в кюветах, оснащенных золотым электродом, время цикла измерения составляло 120 секунд, число циклов находилось в ин-

тервале 3–6 раз и определялось в автоматическом режиме.

Форму частиц графт-сополимеров в водных растворах определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе Libra 120 (Carl Zeiss, Германия). Перед проведением съемки раствор полимера по каплям наносили на медную пластину, покрытую формваром, высушивали в токе воздуха.

3. Результаты и их обсуждение

Графт-сополимеры хитозана с различным содержанием *N*-винилимидазола получены растворной радикальной полимеризацией в условиях окислительно-восстановительного иницирования с использованием церий-аммоний нитрата. Хорошо известно, что в зависимости от условий синтеза возможно получать сополимеры полисахаридов с различной архитектурой. Важнейшими факторами, оказывающими влияние на структуру образующихся макромолекул, выступают температура и природа инициатора. В термических условиях выше 50 °С и присутствии «жестких» инициаторов, характеризующихся высокими значениями окислительно-восстановительных потенциалов, преимущественно протекают реакции формирования блок-сополимеров полигликозидов или гомополимеров используемых сомономеров [10]. Поэтому для получения архитектуры графт-сополимера синтез проводился при комнатной температуре в присутствии церий-аммоний нитрата, потенциал перехода которого $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ ниже, чем у часто используемых персульфатов или перманганатов.

Механизм реакции образования графт-сополимера можно представить следующим образом (Схема 1): ион церия (IV) взаимодействует с амино- или гидроксильными группами хитозана, образуя комплексное соединение. В результате этого происходит отщепление атома водорода от заместителя пиранозного цикла, образование радикалов на атомах кислорода или азота и восстановление церия до состояния Се (III). Образовавшийся на полигликозидной цепи радикал взаимодействует с мономером, образуя новый макрорадикал, последующие аналогичные взаимодействия приводят к росту цепи. Обрыв цепи возможен за счет рекомбинации с другим активным центром или путем реакций передачи на сторонние компоненты [15].

Структуру образовавшихся продуктов подтверждали с помощью ИК спектроскопии (рис. 1). В ИК спектре хитозана присутствуют сле-

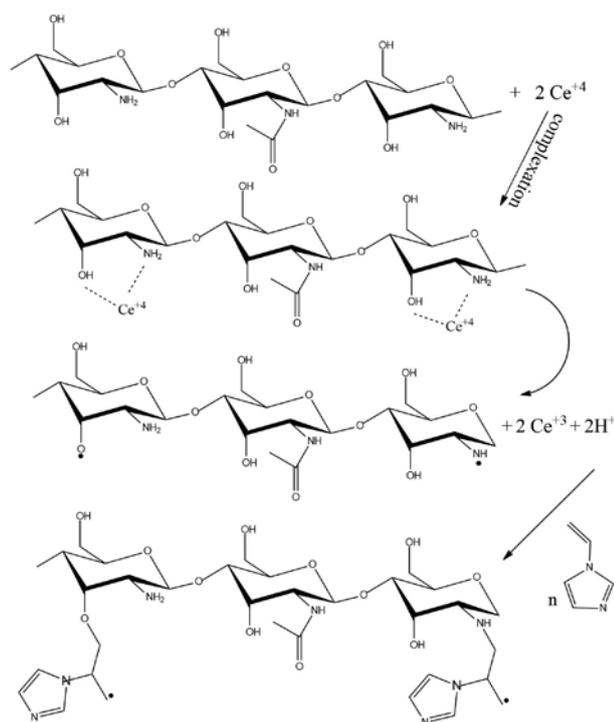


Схема 1. Возможный механизм образования графт-сополимера

дующие характеристические полосы поглощения: 1024–1150 cm^{-1} , относящиеся к скелетным колебаниям пиранозного цикла и фрагмента С-О-С, ряд полос при 1262, 1320, 1375 и 2870 cm^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям метильных и метиленовых групп циклического фрагмента полисахарида, при 1647 cm^{-1} – валентные колебания группы С=О остатков *N*-ацетил-*D*-глюкозамина, при 1591 cm^{-1} колебания первичной аминогруппы; и широкая полоса поглощения при 3357 cm^{-1} , относящаяся к колебаниям ОН-групп молекул воды, ассоциированных с макромолекулами полимера [20]. В ИК спектре графт-сополимера присутствуют указанные выше полосы, и кроме того, появляются новые при 2914 cm^{-1} , отвечающие колебаниям азольного цикла и полоса при 1420 cm^{-1} , соответствующая колебания -C=N- связи бокового заместителя привитой цепи поли-*N*-винилимидазола.

Таблица 2. Характеристика синтезированных графт-сополимеров

№ п/п	Содержание ПВИ, % масс	ЭП, %	Привитые цепи ПВИ			Растворимость в воде	D_h^1 , нм	ζ^1 , мВ	c^* , % масс
			M_w	M_n	PDI				
1	17	68	7 269	5 679	1.28	–	–	–	
2	42	56	16 835	12 754	1.32	–	–	–	
3	57	49	19 907	15 432	1.29	+	139	17.3	
4	74	42	22 064	16 843	1.31	+	158	20.1	

¹ – для 1%-ного водного раствора в дистиллированной воде (рН = 5.6)

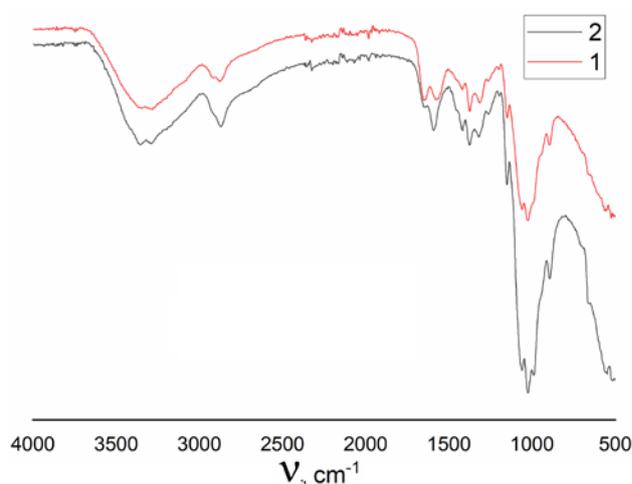


Рис. 1. ИК спектры: 1 – хитозана, 2 – графт-сополимера хитозана с *N*-винилимидазолом

Важнейшим фактором, определяющим свойства макромолекулы любого строения, является величина ее молекулярной массы. Предполагается, что в ходе реакции образования графт-сополимера молекулярная масса исходного хитозана не претерпевает изменений, поэтому исследованию подвергались боковые цепи поли-*N*-винилимидазола (ПВИ), выделенные в результате кислотной деструкции полигликозидной цепи. Результаты определения молекулярных масс представлены в табл. 2. Как и ожидалось, с увеличением содержания мономера в исходной полимеризационной смеси, наблюдается увеличение молекулярной массы привитых цепей. Однако в этих же условиях наблюдается незначительное снижение величины эффективности прививки. Это обусловлено увеличением общей вязкости реакционной массы и, как следствием, возрастанием числа побочных процессов, в том числе гомополимеризации ВИ. Отдельно стоит отметить значения индекса полидисперсности боковых цепей (ПВИ), полученные в настоящем исследовании: они являются достаточно низкими для свободнорадикального процесса, что также указывает на успешный выбор инициатора для синтеза графт-сополимеров.

Составы полученных сополимеров, рассчитанные из данных ИК спектроскопии, представлены в табл. 2. Как видно из представленных значений, с увеличением содержания *N*-винилимидазола в полимеризационной смеси возрастает количество его звеньев в итоговом сополимере. Поли-*N*-винилимидазол, в отличие от хитозана, является водорастворимым полимером, поэтому именно количество звеньев ПВИ в макромолекулах определяет способность сополимера к растворению в воде. Установлено, что образцы, содержащие менее 57 % масс. ПВИ не растворимы в воде, но растворяются в кислых растворах с $\text{pH} < 6.5$. Дальнейшие исследования проводились только с водорастворимыми сополимерами.

Методом динамического светорассеяния (ДСР) определены величины гидродинамических диаметров, D_h , частиц сополимеров в 1%-ных водных растворах. Установлено, что рассматриваемые системы характеризуются узким мономодальным распределением частиц по размерам с величинами D_h , лежащими в интервале 139–158 нм (табл. 2). Из этих значений можно заключить, что частицы синтезированных графт-сополимеров в водных растворах представляют собой агрегаты нескольких макромолекулярных клубков.

Ранее проведенные исследования показывают, что агрегаты макромолекул полисахаридов в водных растворах могут иметь геометрию, отличную от шарообразной [14]. В таком случае применение метода динамического светорассеяния может быть некорректным для определения размеров таких частиц. Поэтому для исследования растворов графт-сополимеров также был использован метод просвечивающей электронной

микроскопии (рис. 2). Полученные различными методами значения о размерах частиц в растворе коррелируют между собой. Однако стоит отметить, что с изменением молекулярной массы привитых цепей ПВИ изменяется геометрия мультицепочечного агрегата: с увеличением молекулярной массы и процентного содержания привитых цепей ПВИ форма агрегатов изменяется от более характерной для полисахаридов вытянутой овальной к шарообразной. При этом агрегаты обоих типов имеют выраженное строение с плотным ядром, окруженным более рыхлой короной.

Учитывая склонность макромолекул водорастворимых полисахаридов и поли-*N*-винилимидазола к самоагрегации, представляет интерес определить критическую концентрацию перекрывания клубков (ККПК), c^* , в воде. Для этого методом ДСР были определены гидродинамические диаметры частиц в диапазоне концентраций 10^{-4} –0.5 % масс. Результаты исследования представлены на рис. 3. Как видно из полученных данных (табл. 2), значения ККПК возрастают с увеличением молекулярных масс итогового модифицированного полисахарида, что согласуется с ранее опубликованными данными [21].

Еще одной важнейшей характеристикой для растворов полимеров является поверхностный заряд частиц, определяемый величиной электрокинетического (ζ) потенциала. Для его определения использован метод лазерного доплеровского микроэлектрофореза. Все синтезированные водорастворимые графт-сополимеры характеризуются положительным значением электрокинетического потенциала, что обусловлено влиянием атомов азота боковых заместителей

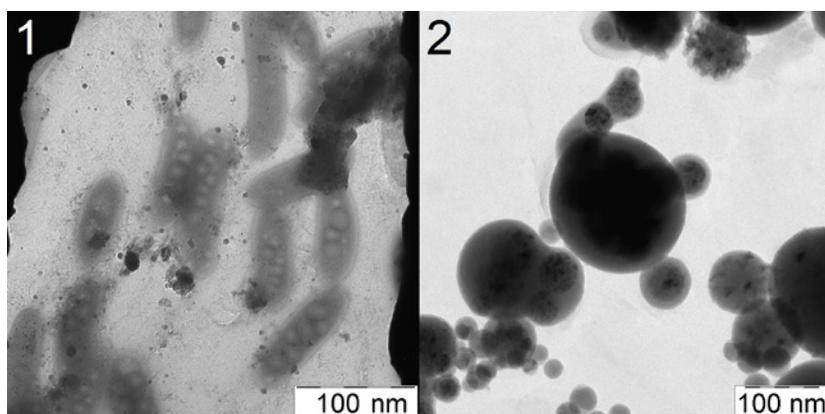


Рис. 2. ПЭМ-изображения частиц сополимеров: 1 – сополимер, содержащий 17 масс. % ВИ; 2 – сополимер, содержащий 57 масс. % ВИ

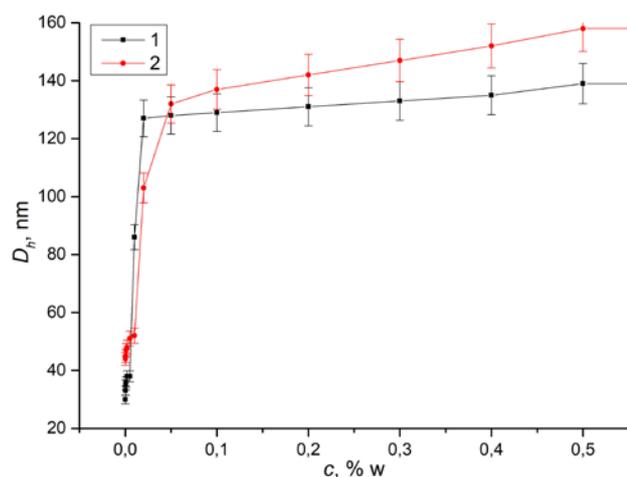


Рис. 3. Зависимости размера частиц сополимера в растворе от их концентрации: 1 – сополимер, содержащий 57 масс. % ВИ; 2 – сополимер, содержащий 74 масс. % ВИ

как полисахаридной, так и боковых привитых цепей. Стоит отметить, что с увеличением величины молекулярной массы привитых цепей и процентного содержания азольных звеньев в макромолекулах графт-сополимеров величина электрокинетического потенциала незначительно увеличивается.

Хорошо известно, что азольные циклы способны к кислотно-основным взаимодействиям, в связи с чем введение последних в макромолекулу может придать им стимулочувствительность. Для сополимера, содержащего 57 масс. % звеньев ПВИ при концентрации ниже ККПК, 10^{-3} масс. %, исследована зависимость размеров частиц от реакции среды (рис. 4). Найдено, что с увеличением значения pH значения гидродинамического диаметра частиц уменьшаются в диапазоне при $\text{pH} < 8$, после чего их размер остается практически неизменным. Исследование изменения значений электрокинетического потенциала от величины pH показывает следующее: при значениях $\text{pH} < 7$ частицы графт-сополимеров характеризуются положительными значениями ζ -потенциала, а при повышении значений pH – происходит потеря заряда частицами. Таким образом, синтезированные графт-сополимеры представляют собой стимулочувствительные макромолекулы, изменяющие размеры и заряд в зависимости от внешних условий.

4. Заключение

Таким образом, успешно синтезированы графт-сополимеры хитозана и *N*-винил-

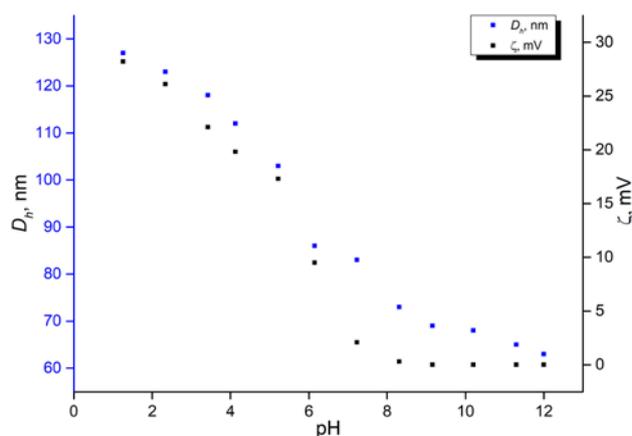


Рис. 4. Зависимости размеров частиц сополимера и электрокинетического потенциала от реакции среды

имидазола с относительно высокими значениями выходов и эффективности прививки. Содержание азольных звеньев выше 57 масс. % обеспечивает водорастворимость полимеров, при этом частицы сополимеров в растворах в зависимости от концентрации графт-сополимеров могут быть в форме как одиночных клубков, так и мультицепочечных агрегатов, геометрия которых зависит от эффективности прививки. Найдено, что вне зависимости от формы существования макромолекул в растворе, они характеризуются положительными значениями электрокинетического потенциала. Однако при изменении pH графт-сополимеры способны изменять размеры и заряд частиц в растворе. Таким образом, полученные стимулочувствительные полимеры могут представлять интерес для использования в биомедицинских целях.

Конфликт интересов

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

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации

Список литературы

- Jayakumar R., Prabakaran M., Muzzarelli R. (Eds.). Chitosan for biomaterials I. In: *Advances in Polymer Science*. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag; 2011. 236 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-23114-8>

2. Kou S., Peters L. M., Mucalo M. R. Chitosan: A review of sources and preparation methods. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;169: 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.005>
3. Jennings J. A., Bumgardner J. B. (Eds.). *Woodhead Publishing Series in Biomaterials*. In: Chitosan based biomaterials. Volume 1: Fundamentals. Duxford; 2017. 325 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100230-8.09002-6>
4. Lang X., Wang T., Sun M., Chen X., Liu Y. Advances and applications of chitosan-based nanomaterials as oral delivery carriers: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;154: 433–445. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.148>
5. Sivasankarapillai V. S., Das S. S., Sabir F., Sundaramahalingam M. A., Colmenares J. C., Prasannakumar S., Rajan M., Rahdar A., Kyzas G. Z. Progress in natural polymer engineered biomaterials for transdermal drug delivery systems. *Materials Today Chemistry*. 2021;19: 100382. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100382>
6. Ueno H., Mori T., Fujinaga T. Topical formulations and wound healing applications of chitosan. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2001;52(2): 105–115. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00189-2](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00189-2)
7. Patrulea V., Ostafe V., Borchard G., Jordan O. Chitosan as a starting material for wound healing applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, Part B*. 2015;97: 417–426. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2015.08.004>
8. Pita-López M. L., Fletes-Vargas G., Espinosa-Andrews H., Rodríguez-Rodríguez R. Physically cross-linked chitosan-based hydrogels for tissue engineering applications: A state-of-the-art review. *European Polymer Journal*. 2021;45: 110176. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110176>
9. Madni A., Kousar R., Naeem N., Wahid F. Recent advancements in applications of chitosan-based biomaterials for skin tissue engineering. *Journal of Biorenewables and Bioproducts*. 2021;6(1): 11–25. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.01.002>
10. Berlin Ad. A., Kislenco V. N. Kinetics and mechanism of radical graft polymerization of monomers onto polysaccharides. *Progress in Polymer Science*. 1992;17(5): 765–825. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(92\)90010-V](https://doi.org/10.1016/0079-6700(92)90010-V)
11. Sanchez-Salvador J. L., Balea A., Monte M. C., Negro C., Blanco A. Chitosan grafted/cross-linked with biodegradable polymers: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;178: 325–343. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.200>
12. Lee H., Pietrasik J., Sheiko S. S., Matyjaszewski K. Stimuli-responsive molecular brushes. *Progress in Polymer Science*. 2010;35 (1-2): 24–44. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.11.002>
13. Yan J., Bockstaller M. R., Matyjaszewski K. Brush-modified materials: Control of molecular architecture, assembly behavior, properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2020;100: 101180. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101180>
14. Kuznetsov V. A., Sorokin A. V., Lavlinskaya M. S., Sinelnikov A. A., Bykovskiy D. V. Graft copolymers of carboxymethyl cellulose with N-vinylimidazole: synthesis and application for drug delivery. *Polymer Bulletin*. 2019;76: 4929–4949. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2635-0>
15. Sorokin A. V., Kuznetsov V. A., Lavlinskaya M. S. Synthesis of graft copolymers of carboxymethyl cellulose and N,N-dimethylaminoethyl methacrylate and their study as Paclitaxel carriers. *Polymer Bulletin*. 2021;78: 2975–2992. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03250-z>
16. Broekema R. J., Durville P. F. M., Reedijk J., Smit J. A. The coordination chemistry of N-vinylimidazole. *Transition Metal Chemistry*. 1982;7: 25–28. <https://doi.org/10.1007/BF00623803>
17. Kodama H., Miyajima T., Tabuchi H. A calorimetric study of the acid dissociation of the conjugate acids of poly(N-vinylimidazole) and polyallylamine. *Colloid and Polymer Science*. 2000;278: 1–7. <https://doi.org/10.1007/s003960050001>
18. Na C. K., Park G. Y., Park H. Polypropylene surface with antibacterial property by photografting 1-vinylimidazole and subsequent chemical modification. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2018;35: 1748–1755. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0080-2>
19. Camacho-Cruz L. A., Velazco-Medel M. A., Parra-Delgado H., Bucio E. Functionalization of cotton gauzes with poly(N-vinylimidazole) and quaternized poly(N-vinylimidazole) with gamma radiation to produce medical devices with pH-buffering and antimicrobial properties. *Cellulose*. 2021;28: 3279–3294. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03725-w>
20. Dimzon I. K. D., Knepper T. P. Degree of deacetylation of chitosan by infrared spectroscopy and partial least squares. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015;72: 939–945. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.050>
21. Chattopadhyay D. P., Inamdar M. S. Aqueous behavior of chitosan. *International Journal of Polymer Science*. 2010;2010: 939536. <https://doi.org/10.1155/2010/939536>

Сведения об авторах

Сорокин Андрей Викторович, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, м. н. с. кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет; м. н. с. лаборатории метагеномики и пищевых биотехнологий, Воронежский государственный

университет инженерных технологий, Воронеж, Российская федерация; e-mail: andrew.v.sorokin@gmail.com; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5268-9557>.

Холявка Марина Геннадьевна, д. б. н., доцент, профессор кафедры биофизики и биотехнологии, с. н. с. кафедры биохимии и физиологии клетки, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; профессор кафедры физики; в. н. с. центра коллективного пользования «Молекулярная структура вещества», Севастопольский государственный университет, Севастополь,

Российская Федерация; e-mail: holyavka@rambler.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1390-4119>.

Лавлинская Мария Сергеевна, к. х. н., с. н. с. кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская федерация; с. н. с. лаборатории метагеномики и пищевых биотехнологий, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: maria.lavlinskaya@gmail.com; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9058-027X>.

Поступила в редакцию 01.09.2021; одобрена после рецензирования 07.10.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.47:661.7

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3677>

Синтез и свойства композита наноразмерный ZnO/древесина

Е. В. Томина^{1,2}, А. А. Павленко², А. И. Дмитренко¹, С. А. Неминущая¹

¹Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова,
ул. Тимирязева, 8, Воронеж 394087, Российская Федерация

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

Аннотация

Целью работы являлся синтез нанокompозита ZnO/древесина березы повислой (*Bétula péndula*) и оценка его физико-механических свойств в сравнении с немодифицированным природным полимером.

Золь-гель методом синтезированы не содержащие примесей наночастицы оксида цинка, близкой к сферической формы, с преобладающим размером частиц порядка 20 нм. Импрегнирование аморфного гидратированного Zn(OH)₂ на стадии образования геля в древесный материал обеспечивает протекание реакции разложения гидроксида цинка с образованием наночастиц ZnO в древесине как нанореакторе.

Нанокompозит ZnO/древесина демонстрирует существенное улучшение гидрофобных свойств поверхности (увеличение краевого угла смачивания в 2 раза), понижение влаго- и водостойкость (2–5 раз и 30 % соответственно), а также разбухания в радиальном (8–10 раз) и тангенциальном (10–2.6 раз) направлениях в сравнении с натуральной древесиной.

Ключевые слова: оксид цинка, золь-гель синтез, наночастицы, древесина березы повислой (*Bétula péndula*), импрегнирование, модифицирование

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

Для цитирования: Томина Е. В., Павленко А. А., Дмитренко А. И., Неминущая С. А. Синтез и свойства композита наноразмерный ZnO/древесина. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 578–584. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3677>

For citation: Tomina E. V., Pavlenko A. A., Dmitrenkov A. I., Neminushchaya S. A. Synthesis and properties of nanosized ZnO/wood composite. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 578–584. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3677>

✉ Томина Елена Викторовна, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

© Томина Е. В., Павленко А. А., Дмитренко А. И., Неминущая С. А., 2021



1. Введение

Нанокompозиты, содержащие наноразмерный ZnO, представляют в настоящее время большую группу востребованных материалов для широкого круга областей. Это обусловлено уникальной комбинацией их свойств, доступностью сырья, возможностью создания экономичных и экологически приемлемых производств [1]. Синтез и исследование свойств нанокompозитов с участием полимеров является одним из приоритетных направлений в связи с широким разнообразием функциональных свойств таких наноматериалов. В целом можно выделить два основных способа синтеза полимерных нанокompозитов: физическое смешивание полимеров и наноструктурированных материалов механическим размолотом, диффузией в жидкости или газе с использованием ультразвуковой обработки и т. д. [2, 3] и синтез наночастиц в полимерной матрице в результате протекания химической реакции [4].

Наноразмерный оксид цинка используется в качестве активатора серной вулканизации натуральных и синтетических каучуков, а также как вулканизирующий агент для некоторых эластомеров, содержащих такие функциональные группы, как -Cl, -COOH и др. [5, 6]. Наночастицы оксида цинка по сравнению с объемным материалом того же состава способствуют увеличению скорости вулканизации и улучшению механических свойств образцов. При синтезе композитов важной задачей является установление корреляции между условиями синтеза, составом композита и его физико-химическими и эксплуатационными характеристиками [7].

Древесина является возобновляемым природным полимерным материалом. В настоящее время основные усилия направлены на улучшение свойств древесины путем её пропитки различными составами, которые горючи, токсичны (канцерогенны), изменяют цвет древесины, имеют резкий и устойчивый запах, ограниченный срок действия, огнеопасны и т. д. В качестве альтернативного подхода перспективным представляется синтез природоподобных нанокompозитов с улучшенными функциональными свойствами на основе малоценной древесины. Капиллярно-пористая структура древесины может выступать как отличная матрица для импрегнирования наночастиц или их синтеза в древесине как в нанореакторе. Модификация натуральной древесины наноразмерными частицами оксидов цинка, титана, магния

позволяет придать поверхности древесины супергидрофобные свойства и повысить биостойкость [8–11].

Целью работы являлся синтез нанокompозита ZnO/древесина березы повислой (*Bétula péndula*) и оценка его физико-механических свойств в сравнении с немодифицированной древесиной.

2. Экспериментальная часть

Для синтеза оксида цинка использовали один из методов «мягкой химии», а именно, золь-гель метод, позволяющий при относительно низких температурах получать наноматериалы с узким распределением частиц по размерам. В качестве прекурсора выступал нитрат цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ («х.ч.», ГОСТ 5106-77), в качестве осадителя – 20%-й раствор NaOH (ГОСТ Р 55064-2012). Сначала к кипящей воде по каплям прибавляли 0.5 М раствор $Zn(NO_3)_2$. После введения соли кипячение продолжалось еще несколько минут до образования золя. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры, а затем добавляли раствор гидроксида натрия в количестве, необходимом для полного осаждения катионов Zn^{2+} . Образовавшийся гель перемешивали в течение некоторого времени.

Для характеристики наночастиц оксида цинка гель отделяли на вакуум-фильтре, промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Затем отжигали на воздухе при 240 °С в течение 2 ч. Для исследования фазового состава синтезированного порошка использовали метод рентгенофазового анализа (РФА, рентгеновский дифрактометр Empyrean B.V. с анодом Cu ($\lambda = 1.54060$ нм)). Съёмку проводили в интервале углов $2\theta = 10–80^\circ$ с шагом 0.0200. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) по данным РФА для образцов оксида цинка рассчитывали по формуле Шеррера (1):

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

где D_{hkl} – средний размер частиц, Å, k – поправочный коэффициент (для сферических частиц $k = 0.9$), λ – длина волны рентгеновской трубки, θ – положение максимума пика, град., β_{hkl} – истинное физическое уширение дифракционного максимума, рад.

Размер и морфологию частиц синтезированного порошка определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, про-

свечивающий электронный микроскоп CarlZeiss Libra-120).

Для исследования влияния наночастиц оксида цинка на свойства природного полимерного материала выбраны образцы древесины - березы повислой (*Bétula péndula*), которые были заготовлены в опытном учебном лесничестве ФГБОУ ВО «ВГЛУ им. Г. Ф. Морозова». Береза входит в число самых распространенных лиственных пород, произрастающих в Российской Федерации и относится к твердым сортам древесины. Для синтеза нанокompозита ZnO/древесина предварительно высушенные при 103 °C до абсолютно сухого состояния образцы березы повислой (*Bétula péndula*) помещали в гель на 30 мин, затем высушивали в сушильном шкафу 6 ч при температуре 110 °C.

Для определения влагопоглощения образцы нанокompозита высушивали до абсолютно сухого состояния согласно требованиям ГОСТ 16483.7-71 и взвешивали с погрешностью не более 0.001 г на аналитических весах АСЗЕТ СУ-64. На дно эксикатора наливали дистиллированную воду, образцы устанавливали боковой поверхностью на вставку эксикатора так, чтобы они не касались один другого и стенок эксикатора, закрывали крышкой и выдерживали при температуре 20±2 °C. Первое взвешивание образцов проводили через сутки с момента помещения в эксикатор, последующие – через 2, 3, 6, 9, 13, 20 и 30 суток. Количество поглощенной влаги (W) в процентах вычисляли с точностью до 0.1 % по формуле (2).

$$W = \frac{m_n - m_1}{m_1} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где m_1 – масса образца в абсолютно сухом состоянии, г; m_n – масса образца, взвешенного через n суток с момента первоначального помещения образца в эксикатор, г.

При определении водопоглощения образцы нанокompозита высушивали при 103 °C в бюксах до абсолютно сухого состояния и погружали на дно эксикатора с дистиллированной водой так, чтобы образцы находились полностью в воде. Количество поглощенной воды вычисляли по формуле (2). Взвешивание образцов проводили через 1, 3, 10, 30 суток.

Образцы, используемые для определения водопоглощения, через определенное время вынимали из эксикатора и измеряли микрометром их размеры в тангенциальном и радиальном направлениях с точностью до 0.01 мм. За-

тем по формулам (3 и 4) определяли разбухание в тангенциальном и радиальном направлениях.

$$a_t = \frac{L_{t\max} - L_{t\min}}{L_{t\min}} \cdot 100 \%, \quad (3)$$

$$a_R = \frac{L_{R\max} - L_{R\min}}{L_{R\min}} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где $L_{t\max}$, $L_{R\max}$ – размеры образца после выдерживания в воде 1, 3, 10, 30 суток в тангенциальном и радиальном направлениях соответственно; $L_{t\min}$, $L_{R\min}$ – размеры образца в абсолютно сухом состоянии в тангенциальном и радиальном направлениях соответственно.

Краевой угол смачивания образцов нанокompозита ZnO/древесина березы повислой (*Bétula péndula*) дистиллированной водой измеряли методом лежащей капли на гониометре с использованием программы HView 10. Жидкость на поверхность древесины наносили микрошприцом объемом 0.01 мл. Изображение регистрировали портативной камерой микроскопа Digital Microscope (Ruihoge, Китай) и фиксировали в течение 1, 30, 60 секунд.

3. Результаты и обсуждение

По данным [12, 13] порошки оксида цинка, синтезированные в нейтральной либо слабокислой среде (pH = 6, 7), аморфны, что, вероятно, обусловлено подавлением гидролиза нитрата цинка в данных условиях. Проведение зольгель синтеза нанопорошка ZnO при pH = 9 согласно [14] способствует формированию кристаллических образцов. Действительно, узкие рефлексы высокой интенсивности, отвечающие оксиду цинка на дифрактограмме (JCPDS, карточка 36-1451), свидетельствуют о синтезе нанокристаллов ZnO (рис. 1). Заметный уровень фона может быть следствием наличия некоторой доли аморфной фазы оксида цинка. Среднее значение ОКР частиц оксида цинка, рассчитанное по формуле Шеррера, составляет 22 ± 2 нм (табл. 1).

Таблица 1. Среднее значение ОКР частиц синтезированного образца ZnO

Диаметр ОКР частиц, нм	D_1	D_2	D_3	D_{cp}
ZnO	19±3	20±2	26±1	22±2

Результаты ПЭМ согласуются с данными РФА (рис. 2). На ПЭМ-изображениях видно, что частицы оксида цинка, синтезированные зольгель методом, имеют форму, близкую к сферической. Размер частиц преобладающей фракции

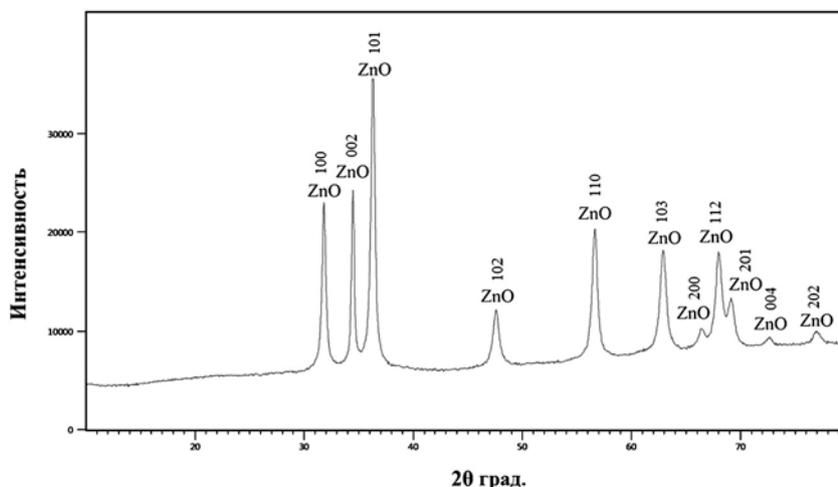


Рис. 1. Дифрактограмма образца ZnO, синтезированного золь-гель методом с осадителем NaOH

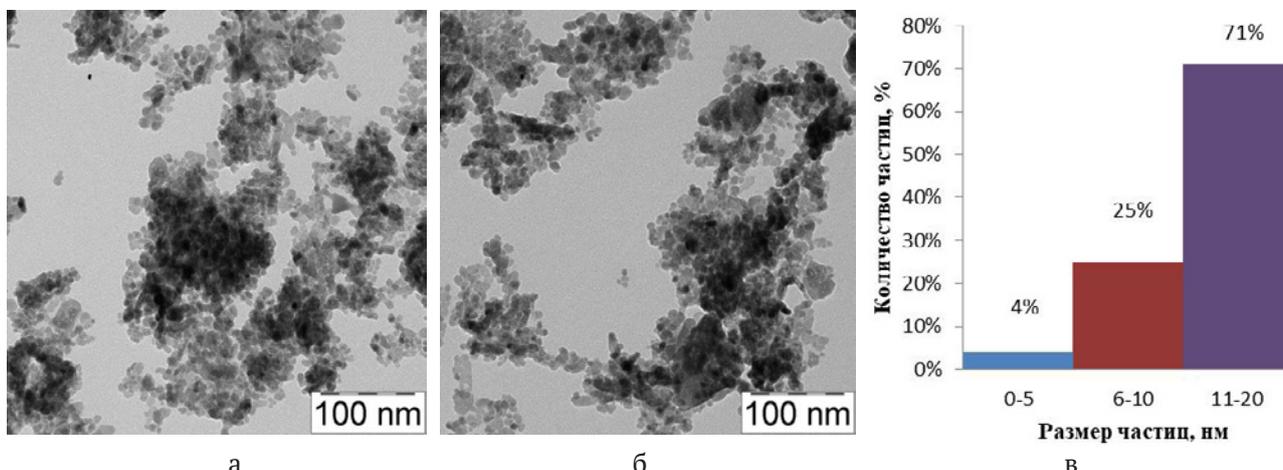


Рис. 2. ПЭМ изображения ZnO в желатиновом слое – а), б) и в) – гистограмма распределения частиц ZnO по размерам

не превышает 20 нм, степень агломерации невелика, размер агломератов менее 150 нм. Размеры и морфологические особенности наночастиц оксида цинка позволяют предполагать их свободное проникновение в образцы березы повислой (*Bétula péndula*) через проводящие элементы древесины – сосуды (диаметр от 0.02 до 0.5 мм).

Образовавшийся после добавления осадителя в процессе синтеза ZnO гель представляет собой рыхлый аморфный с переменным содержанием воды гидроксид цинка, и именно он по проводящим сосудам поступает в древесину. Наличие молекул воды способствует проникновению $Zn(OH)_2$ в полости древесного материала, поскольку древесина характеризуется высокой гидрофильностью. При нагревании до 373 К и выше гидроксид цинка начинает терять воду с разложением до оксида цинка [15]. В ряде работ по синтезу наночастиц оксида цинка подтвержда-

ется такой температурный диапазон разложения гидроксида [16, 17]. Таким образом, размер и морфологические особенности наночастиц оксида цинка будут в значительной мере определяться размером и формой полостей древесины березы повислой (*Bétula péndula*), заполненных гелем гидратированного $Zn(OH)_2$. Удержанию образовавшихся при нагревании наночастиц ZnO в сосудах и капиллярах древесины способствует взаимодействие полярной реакционно-способной поверхности O-ZnO с функциональными группами компонентов древесины (например, OH-группами целлюлозы) с образованием водородных связей [18].

Анализ значений краевого угла смачивания воды на поверхностях натуральной березы и нанокompозита ZnO/древесина березы повислой (*Bétula péndula*) (табл. 2) показывает, что введение наночастиц оксида цинка в древесные сосуды значительно повышает гидрофобные свойст-

Таблица 2. Краевой угол смачивания древесины березы и нанокompозита ZnO/древесина

Состав образца	Краевой угол смачивания через 20 сек, град.
Древесина березы	30
Нанокompозит ZnO/древесина	75

ва поверхности (краевой угол смачивания увеличивается более чем в два раза).

Заполнение полостей древесного материала наноразмерным оксидом цинка значительно снижает влаго- и водопоглощение древесины березы. Так, после 1 суток испытаний влагопоглощение (рис. 3А) нанокompозита ZnO/древесина березы повислой (*Bétula péndula*) составляло 2.5 %, тогда как для натуральной древесины березы – 12.1 %. После 30 суток испытаний для композита этот показатель увеличивается до 12.5 %, а для древесины березы – до 26 %. Таким образом, импрегнирование наночастиц оксида цинка в природный полимер снижает влагопоглощение древесины после 1 суток испытаний практически в 5 раз. С течением времени этот эффект уменьшается, оставаясь, тем не менее, ярко выраженным (влагопоглощение нанокompозита в 2 раза меньше в сравнении с древесиной березы). Водопоглощение (рис. 3Б) допированной наноразмерным оксидом цинка древесины березы повислой (*Bétula péndula*) после суток испытаний меньше на 30 % в сравне-

нии с натуральной древесиной (диаграмма 1). После 30 суток испытаний эффективность действия ZnO практически не снижается, и водопоглощение композита остается на 30 % ниже, чем у необработанной древесины березы повислой (*Bétula péndula*).

Допирование древесины березы наночастицами оксида цинка позволяет уменьшить разбухание как в радиальном (рис. 3С), так и в тангенциальном (рис. 3Д) направлениях. Так, после 1 суток нахождения в воде разбухание нанокompозита ZnO/древесина березы повислой (*Bétula péndula*) ниже практически в 10 раз как в радиальном, так и тангенциальном направлениях по сравнению с необработанной древесиной березы. После 30 суток испытаний на водостойкость это улучшение показателя разбухания допированной древесины немного снижается и достигает 8 раз в тангенциальном направлении и 2.6 раза в радиальном направлении.

4. Заключение

Золь-гель метод с использованием гидроксида натрия в качестве осадителя позволяет при относительно низких температурах синтезировать наночастицы оксида цинка с преимущественным размером порядка 20 нм и формой, близкой к сферической (данные ПЭМ). Импрегнирование аморфного гидратированного Zn(OH)₂ на стадии образования геля в древесный материал обеспечивает протекающие реакции разложения гидроксида цинка с образованием наночастиц ZnO в древесине как нанореакторе. Нанокompозит ZnO/древе-

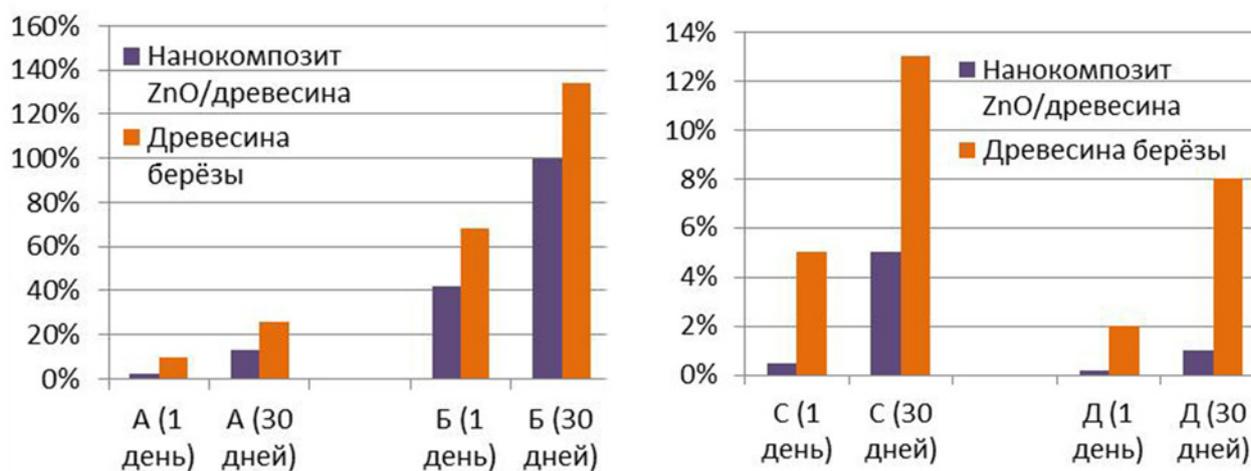


Рис. 3. Показатели влагопоглощения (А), водопоглощения (Б), разбухания в радиальном (С) и тангенциальном (Д) направлениях древесины берёзы после 1 и 30 суток испытаний (%)

сина березы повислой (*Bétula péndula*) демонстрирует существенное улучшение гидрофобных свойств поверхности (увеличение краевого угла смачивания в 2 раза), понижение влаго- и водостойкость (2–5 раз и 30 % соответственно), а также разбухания в радиальном (8–10 раз) и тангенциальном (10–2.6 раз) направлениях в сравнении с натуральной древесиной березы повислой.

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. Sunandan B., Joydeep D. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2009;10(1): 1–18. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/1/013001>

2. Yang Y., Li Y.-Q., Fu S.-Y., Xiao H.-M. Transparent and light-emitting epoxy nanocomposites containing ZnO quantum dots as encapsulating materials for solid state lighting. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(28): 10553–10558. <https://doi.org/10.1021/jp802111q>

3. Dong Y., Chaudhary D., Ploumis C., Lau K. T. Correlation of mechanical performance and morphological structures of epoxy micro/nanoparticulate composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011;42(10): 1483–1492. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.06.015>

4. Небукина Е. Г., Хохлов Э. М., Запорожец М. А., Витухновский А. Г., Губин С. П. Сравнительное изучение структурных и спектральных характеристик дисперсных систем из наночастиц ZnO в изопропанолу и в матрице полиэтилена. Неорганические материалы. 2011;47(2): 183–187. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15598534>

5. Demir M. M., Koynov K., Akbey Ü., Bubeck C., Park I., Lieberwirth I., Wegner G. Optical properties of composites of PMMA and surface-modified zincite nanoparticles. *Macromolecules*. 2007;40(4): 1089–1100. <https://doi.org/10.1021/ma062184t>

6. Галимова Е. М., Дорожкин В. П., Кочнев А. М. Влияние механоактивированного оксида цинка и дифенилгуанидина на кинетику серной вулканизации изопренового каучука. Вестник Казанского технологического университета. 2011;(19): 144–147.

Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17062989>

7. Цзан С., Авдеева А. В., Мурадова А. Г., Юртов Е. В. Получение наностержней оксида цинка химическими жидкофазными методами. Химическая технология. 2014;15(12): 715–722. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22662585>

8. Lulu X., Ye X., Baokang D., Zhangning Ye., Chunde J., Qingfeng S., Xiaohong Yu. In situ anchoring of Fe₃O₄/ZIF-67 dodecahedrons in highly compressible wood aerogel with excellent microwave absorption properties. *Materials & Design*. 2019;182(15): 108006. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108006>

9. Cai T., Shen X., Huang E., Yan Y., Shen X., Wang F., ... Sun Q. Ag nanoparticles supported on MgAl-LDH decorated wood veneer with enhanced flame retardancy, water repellency and antimicrobial activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020;598(5): 124878. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124878>

10. Holy S., Temiz A., Köse Demirel G., Aslan M., Mohamad Amini M. H. Physical properties, thermal and fungal resistance of Scots pine wood treated with nano-clay and several metal-oxides nanoparticles. *Wood Material Science and Engineering*. 2020;16(1): 1–10. <https://doi.org/10.1080/17480272.2020.1836023>

11. Qiu Z., Xiao Z., Gao L., Li J., Wang H., Wang Y., Xie Y. Transparent wood bearing a shielding effect to infrared heat and ultraviolet via incorporation of modified antimony-doped tin oxide nanoparticles. *Composites Science and Technology*. 2019;172(1): 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.01.005>

12. Alias S. S., Ismail A. B., Mohamad A. A. Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol-gel centrifugation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;499(2): 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.174>

13. Rani S., Suri P., Shishodia P. K., Mehra R. M. Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2008;92(12): 1639–1645. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.07.015>

14. Карпова С. С., Мошников В. А., Мякин С. В., Коловангина Е. С. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄. *Физика и техника полупроводников*. 2013;47(3): 369–372. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20319394>

15. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Колосс; 2006. 480 с.

16. Qu X., Jia D. Synthesis of octahedral ZnO mesoscale superstructures via thermal decomposing octahedral zinc hydroxide precursors. *Journal of Crystal Growth*. 2009;311(4): 1223–1228. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.11.079>

17. Zhu Y., Zhou Y. Preparation of pure ZnO nanoparticles by a simple solid-state reaction method. *Applied Physics A*. 2008;92(2): 275–278. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4533-z>

18. Врублевская В. И., Матусевич В. О., Кузнецова В. В. Обоснование механизма взаимодействия компонентов древесины с влагой. *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. 2017;3(357): 152–163. <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2017.3.152>

Информация об авторах

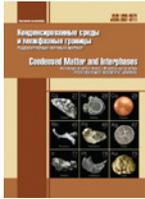
Томина Елена Викторовна, д. х. н., доцент, зав. кафедрой химии, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>.

Павленко Анна Андреевна, магистрант 1 года обучения, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: pavlenko-a-a@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4899-609X>.

Дмитренков Александр Иванович, к. т. н., доцент, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dmitrenkov2109@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9296-1762>.

Неминуцкая София Александровна, студент, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: nem.sofi@bk.ru ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2203-3324>.

Поступила в редакцию 23.08.2021; одобрена после рецензирования 03.09.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.77.022.822: 544.23

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3678>

Стандартный метод золь-гель синтеза биоактивного стекла 70S30C с использованием гидротермальной системы

Та Ань Туан¹, Е. В. Гусева¹, Нгуен Ань Тьен², Ха Туан Ань³, Буй Суан Вьонг⁴, Ле Хонг Фук⁵,
Нгуен Куан Хиен⁵, Буй Тхи Хоа^{6,7}, Нгуен Вьет Лонг⁸

¹Факультет химических технологий, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань 420015, Татарстан, Российская Федерация

²Химический факультет, Педагогический университет Хошимина, ул. Ан Зьонг-Вьонг, 280, округ 4, район 5, Хошимин, Вьетнам

³Университет Тху Дау Мот, ул. Тран Ван Он, 6, округ Фу Хоа, Тху Дау Мот, провинция Бинь Зьонг, 820000, Вьетнам

⁴Педагогический факультет естественных наук, Университет Сайгона, Хошимин, Вьетнам

⁵Институт прикладной механики и информатики, ул. Дьен Бьен Фу, 291, район 03, Хошимин 700000, Вьетнам

⁶Институт теоретических и прикладных исследований, Университет Дуэй Тан, Ханой, 100000, Вьетнам

⁷Факультет естественных наук, Университет Дуэй Тан, Дананг, 550000, Вьетнам

⁸Кафедра электроники и телекоммуникаций, Университет Сайгона, Хошимин, 700000, Вьетнам

Аннотация

Биоактивное стекло (биостекло) обычно синтезируется стандартным золь-гель методом, состоящим из двух основных этапов формирования золя и геля. Однако на превращение золя в гель уходит много времени (5-7 дней). В данном исследовании для ускорения синтеза биоактивного стекла путем сокращения времени превращения золя в гель применялась гидротермальная система. Стандартный золь-гель метод с использованием гидротермальной системы применялся для синтеза биоактивного стекла $0\text{SiO}_2\text{-}30\text{CaO}$ (мол. %) (известного как 70S30C). Синтетическое стекло исследовалось физико-химическими методами. Для оценки биоактивности синтетического материала также проводились эксперименты в условиях *in vitro* в SBF-растворе (синтетическая жидкость). В результате стандартным золь-гель методом с использованием гидротермальной системы было успешно получено биоактивное стекло 70S30C. По сравнению со стандартным методом время синтеза значительно сократилось. Физико-химическими методами подтверждено, что синтетическое стекло является аморфным материалом с мезопористой структурой, состоящей из взаимосвязанных частиц. Удельная поверхность, объем пор и средний диаметр пор синтетического стекла имеют следующие показатели: 142.8 м²/г, 0.52 см³/г и 19.1 нм соответственно. Кроме того, синтетическое биоактивное стекло проявило особую биоактивность при погружении в SBF-раствор на 1 день и показало хорошую биосовместимость при культивировании в клеточной среде.

Ключевые слова: биоактивное стекло, золь-гель с использованием гидротермальной системы, биоактивность, *in vitro*, жизнеспособность клетки

✉ Ле Хонг Фук, e-mail: lhphuc76@yahoo.com

© Туан Т. А., Гусева Е. В., Нгуен А. Т., Ань Х. Т., Вьонг Б. С., Фук Л. Х., Хиен Н. К., Хоа Б. Т., Лонг Н. В., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Туан Т. А., Гусева Е. В., Нгуен А. Т., Ань Х. Т., Вьонг Б. С., Фук Л. Х., Хиен Н. К., Хоа Б. Т., Лонг Н. В. Стандартный метод золь-гель синтеза биоактивного стекла 70S30C с использованием гидротермальной системы. Конденсированные среды и межфазные границы. 2021;23(4): 585–593. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3678>

For citation: Tuan T. A., Guseva E. V., Tien N. A., Anh H. T., Vuong B. X., Phuc L. H., Hien N. Q., Hoa B. T., Long N. V. Hydrothermal assisted conventional sol-gel method for synthesis of bioactive glass 70S30C. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 585–593. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3678>

1. Введение

В последние пятьдесят лет биоактивное стекло (биостекло) разрабатывают и применяют в качестве материала для искусственных костей, компонентов для зубных пломб, имплантов и костных протезов в ортопедической хирургии для восстановления поврежденных и пораженных костей [1–2]. Их биоактивность демонстрируется формированием нового слоя гидроксипапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) на поверхностях, когда они пересаживаются в поврежденные и сломанные кости человеческого тела. ГА – это неорганический компонент человеческих костей, поэтому он выступает в роли взаимосвязанного соединения, скрепляющего искусственный трансплантат из биостекла с настоящей костью, с помощью которого восстанавливаются и заполняются сломанные или отсутствующие кости [3–5].

Первое стекло с составом $45\text{SiO}_2-24.5\text{CaO}-24.5\text{Na}_2\text{O}-6\text{P}_2\text{O}_5$ (мас.%) (обозначаемое как 45S5) открыл Ларри Хенч в 1969 г. [6]. После этого изобретения исследовались, синтезировались и применялись многие системы биостекла с такими различными составами, как 46S6, 58S, 55S, 70S30C, S53P4 и т. д.

Существует два основных метода синтеза биостекла. Первый состоит в плавлении прекурсоров при высоких температурах (метод плавления). Таким методом можно быстро подготовить большое количество систем стекла. Однако для него требуется синтез при высоких температурах (выше 1350°C), из-за чего могут улетучиваться такие летучие компоненты, как P_2O_5 , что приведет к отклонениям в составе синтетического биостекла и низким показателям удельной поверхности полученных материалов [7]. Второй метод заключается в синтезировании систем стекла в растворе, где протекают процессы формирования золя и геля (золь-гель метод). В этом случае отсутствуют недостатки, присущие методу плавления, так как процесс проходит при низких температурах, а в результате получают системы стекла с более высокими показателями удельной поверхности, что повышает их активность [8–9]. При этом при использовании золь-гель метода на синтез уходит много време-

ни, потому что превращение золя в гель обычно занимает от нескольких дней до одной недели. Таким образом, для более эффективного получения материалов биостекла и ускорения синтеза следует применять модифицированные золь-гель процессы. С другой стороны, измененные процессы синтеза могут придать системам синтетического стекла новые свойства.

Целью данной работы являлся синтез биостекла $70\text{SiO}_2-30\text{CaO}$ (мол. %) посредством гидротермального золь-гель метода, благодаря которому значительно сокращается время синтеза. Было проведено исследование физико-химических характеристик и биоактивности синтетического биостекла.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез биоактивного стекла

Биостекло $70\text{SiO}_2-30\text{CaO}$ (мол. %), выбранное для данного исследования, хорошо известно и ранее изучалось в других работах, где его синтезировали золь-гель методом [7–10]. Основные прекурсоры синтеза биостекла включали тетраэтил-ортосиликат $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ (TEOS, $\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich), тетрагидрат нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (CNT, $\geq 98\%$, Merck). Ниже описан стандартный золь-гель метод для синтеза биостекла с использованием гидротермальной системы. Сначала к 25.2 г дистиллированной воды добавили 29.2 г тетраэтоксисилана (TEOS) и 14.2 г УНТ. Было выбрано молярное соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ равное 10. Показатель pH смеси отрегулировали до 1.5 путем добавления раствора 1M HNO_3 . Золь формировался после перемешивания в течение 1 часа при комнатной температуре (32.2°C). Потом сформированный золь помещали в покрытую тефлоном систему из нержавеющей стали, которую затем нагревали в печи при 150°C в течение 12 часов. После этого получившийся гель высушивали при 150°C в течение 24 часов. Наконец, путем спекания высушенного геля при 700°C в течение 3 часов получали биостекло. Для изучения фазовой эволюции другие образцы высушенного геля нагревали при 800 и 1000°C в течение вышеуказанного времени. Стандартный золь-гель синтез биостекла с использованием гидротермальной

системы кратко описан на рис. 1. Стоит отметить, что в данном исследовании на синтез биостекла понадобилось значительно меньше времени по сравнению со стандартным золь-гель процессом.

2.2 Тест *in vitro* в SBF-растворе

Биоактивность синтетического стекла исследовалась с помощью экспериментов *in vitro* по методу Кокубо [11]. Материал стекла погружали в раствор синтетической жидкости (SBF) при скорости перемешивания 100 об/мин и температуре 37 °C на 1, 2, 7, 10 и 15 дней. Раствор синтетической жидкости (SBF) с неорганическими ионными компонентами, схожими с кровью человека, был синтезирован в лаборатории. Состав раствора синтетической жидкости (SBF) представлен в табл. 1. После погружения в раствор синтетической жидкости (SBF) на поверхности материала стекла, если оно было биоактивно, формировался слой гидроксиапатита (ГА).

2.3 *In vitro* в клеточной среде

Тесты *in vitro* проводились в соответствии с протоколами, описанными Т. Мосманном [12]. В качестве культурной среды использовалась стандартная среда DMEM (Sigma Chemical Co., Сент-Луис, штат Миссури), состоящая из 15 мМ ГЭПЭС, 2 мМ L-глутамина, 10 % FBS (фетальной бычьей сыворотки), 100 МЕ/мл пенициллина и 100 мкг/мл стрептомицина. Остеобласт-подобный SaOS₂ и эндотелий-подобный Eahy926 культивировались в DMEM при 37 °C во влажной камере с 5 % CO₂ и влажностью 95 %.

Цитотоксичность определялась с помощью колориметрического МТТ-теста. МТТ (3-(4,5-Диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолия бромид, желтый тетразол) восстанавливался до пурпурного формазана в митохондриях живых кле-

ток. Поглощающую способность этого окрашенного раствора можно определить измерением на определенной длине волны (обычно между 500 и 600 нм) с помощью спектрофотометра. Максимум поглощения зависит от используемого растворителя. Подобное восстановление происходит только в случае активности митохондриальных энзимов редуктазы, поэтому превращение может быть напрямую связано с количеством живых клеток.

2.4. Физико-химические характеристика

Термические свойства биостекла в состоянии после спекания исследовались с помощью термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (TG-DSC, SETERAM, LABSYS Evo). Образец порошка помещали в платиновый тигель и затем нагревали от комнатной температуры до 1000 °C при скорости 10 К/мин⁻¹ в сухом воздухе. На основе этого анализа была выбрана подходящая температура для стабилизации синтетического биостекла. Удельную поверхность, объем пор и средний диаметр пор синтетического стекла измеряли адсорбцией-десорбцией N₂ с помощью микрометрического порозиметра (Quantachrome Instruments). Удельную поверхность высчитывали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Размер и объем пор получали из ветви десорбции изотермы с помощью метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Морфологию синтетического стекла изучали полевым эмиссионным сканирующим электронным микроскопом (FE-SEM, S-4800, Япония). Фазовый состав синтетических образцов исследовался с помощью рентгенофазового анализа (РФА, D8-Advance) с использованием CuK_α излучения (λ = 1.5406 Å). Образцы сканировались в диапазоне от 5 до 80° (2_θ) с шагом 0.02°. Состав синте-

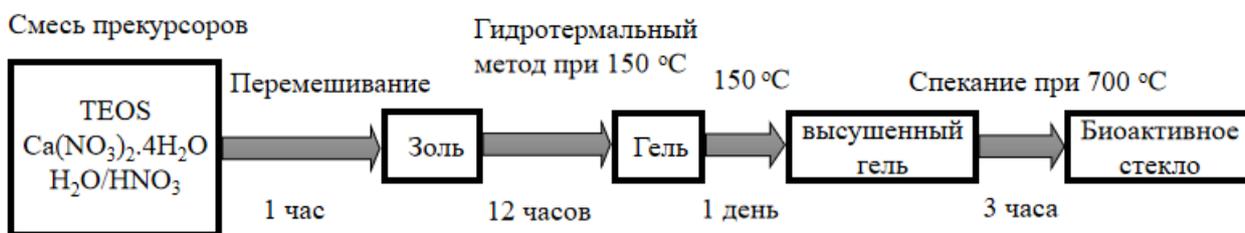


Рис. 1. Схема гидротермального золь-гель синтеза биостекла 70S

Таблица 1. Ионная концентрация раствора SBF (ммоль/л)

Состав	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻
SBF	142.0	5.0	2.5	1.5	148.0	4.2	1.0
Плазма	142.0	5.0	2.5	1.5	103.0	27.0	1.0

тического стекла определяли рентгенофлуоресцентным анализом (PHILIPS, PW2400). Влияние времени погружения на pH и концентрации Si, Ca и P определяли с помощью pH-метра и оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) (ICP 2060).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Характеристика синтетического биоактивного стекла

Кривые ТГА и ДСК высушенного геля представлены на рис. 2. Два интервала потери массы были найдены в диапазонах 30–279 и 279–658 °C. Первая потеря массы с эндотермическим пиком при 155.6 °C приписывается удалению воды. Вторая с эндотермическим пиком при 492.6 °C была характерна для разложения групп NO₃⁻ [10]. Экзотермический пик без потери массы при 944.5 °C был связан с кристаллизацией фазы CaSiO₃ [10,14]. С помощью термического анализа была определена подходящая температура для кальцинации в 700 °C, при которой группы нитратов полностью удаляются.

На рис. 3 представлены рентгенограммы образца, нагретого до 700, 800 и 1000 °C. На РФА-дифрактограмме синтетического биоактивного стекла, полученного при 700 °C, показаны несколько широких дифракционных ореолов, характерных для аморфного материала. Таким образом, биоактивное стекло 70SiO₂–30CaO, полученное гидротермальным золь-гель методом, все еще сохраняет свойства стекла, как если бы оно было синтезировано традиционным золь-гель методом [10, 14]. Состав синтетического биостекла анализировали с помощью рентгено-

флуоресцентной спектроскопии. По сравнению с рассчитанным составом, состав синтетического биостекла имеет небольшие отличия (табл. 2). Разницу можно объяснить аморфной структурой синтетического биостекла, которая приводит к неравномерному распределению элементов Ca, P и O в системе синтетического биостекла. РФА-дифрактограмма образца, нагретого при 1000 °C, подтвердила кристаллизацию фазы CaSiO₃ согласно анализу ТГА и ДСК.

Таблица 2. Состав биостекла 70SiO₂–30CaO

Компонент (мол. %)	SiO ₂	CaO
Номинальный	70	30
Проанализированный	73.6	26.4

Текстура и морфология синтетического биостекла были исследованы с помощью адсорбции-десорбции N₂ и анализов, проведенных автоэлектронной сканирующей микроскопией (рис. 4). Изотерма синтетического биостекла относилась к IV типу по номенклатуре ИЮПАК, типичной для мезопористого материала с диаметром пор в диапазоне 2–50 нм (рис. 4а) [15–17]. Петля гистерезиса относится к типу H₂, определяемому по комплексной структуре пор, где важен сетевой эффект. Крутую ветвь десорбции можно приписать блокировке пор или перколяции в узком диапазоне сужения пор [16]. По ветви адсорбции изотермической кривой распределение пор по размеру и объему для синтетического биостекла было получено с помощью модели БЭТ. Текстульные свойства синтетического биостекла кратко описаны в табл. 3. Текстульные показатели биостекла, полученного с помощью «зеленого» синтеза, схожи с показателями для биостекла

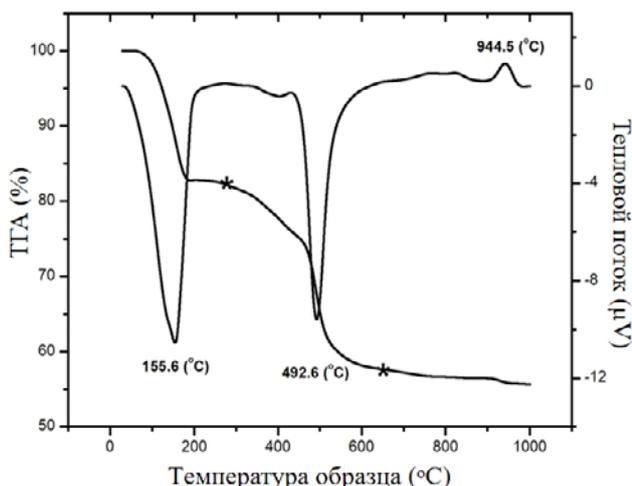


Рис. 2. ТГА и ДСК анализ биоактивного стекла в состоянии после спекания

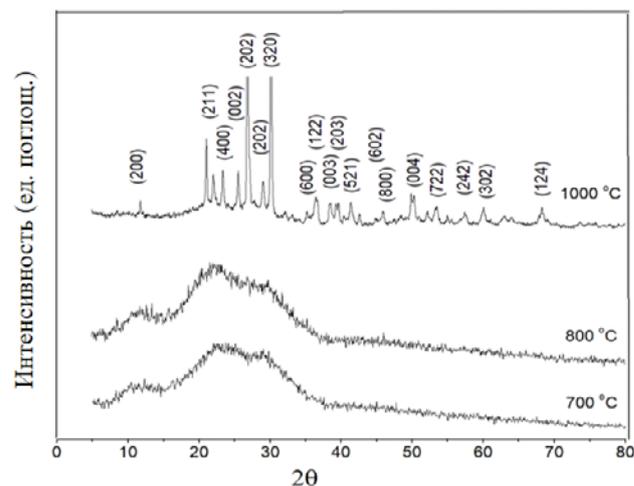


Рис. 3. РФА-дифрактограмма образцов, нагретых при 700, 800 и 1000 °C

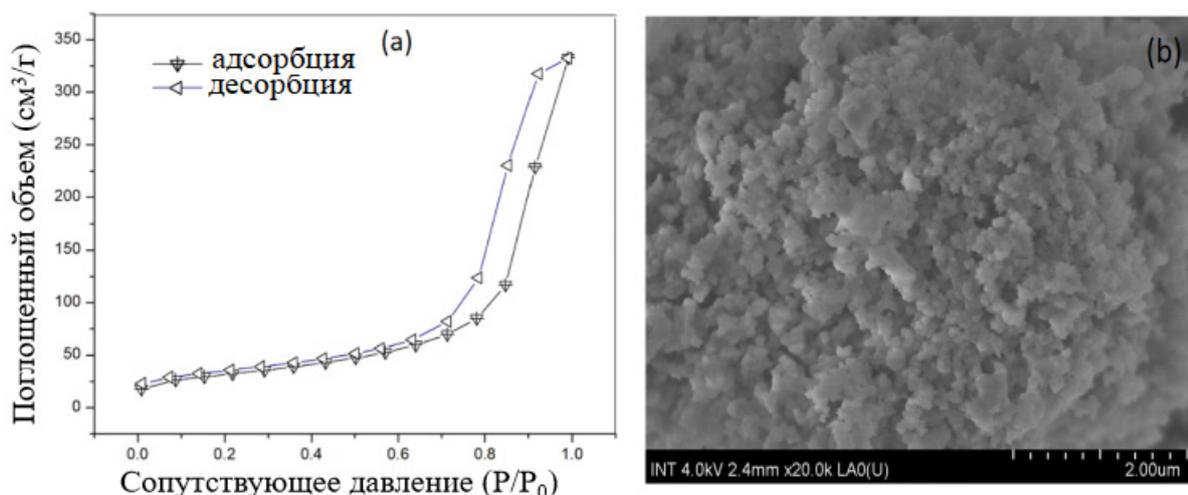


Рис. 4. а) Изотермы адсорбции-десорбции N₂ и б) Изображения синтетического биоактивного стекла, полученные с помощью FE-SEM

Таблица 3. Характеристики биоактивного стекла 70SiO₂-30CaO по адсорбции-десорбции азота

Образец	Удельная поверхность (м ² /г)	Общий объем пор (см ³ /г)	Средний диаметр пор (нм)
70SiO ₂ -30CaO	142.8	0.52	19.1

с таким же составом, полученным традиционным золь-гель методом [10]. Морфологию синтетического биостекла изучали с помощью анализа ТГА и ДСК. Наблюдение показало очевидные скопления, состоящие из мелких частиц, которые, будучи связанными между собой, образуют мезопористую структуру синтетического биостекла (рис. 4б). Согласно литературным данным, иммобилизация Ca²⁺ на поверхности частиц диоксида кремния меняет химический состав их поверхности, что приводит к агрегации частиц [18–19]. Под влиянием гидротермической реакции ионы Ca²⁺ могут диффундировать и выступать в роли мощных сшивающих агентов между частицами диоксида кремния, что приводит к значительной агрегации частиц.

3.2. Биоминерализация

На рис. 5 показаны дифрактограммы РФА синтетического биоактивного стекла после погружения в SBF-раствор на 1, 2 и 7 дней. Наличие минерала апатита подтвердилось четким появлением двух пиков гидроксиапатита при 26° (002) и 32° (211) [JCPDS: 09432]. Полученный результат схож с предыдущим исследованием того же биоактивного стекла, синтезированного традиционным золь-гель методом и подчеркивает биоактивность биоактивного стекла, полученного гидротермальным золь-гель методом, который применялся в данной работе [10, 14].

На рис. 6 показаны изображения биоактивного стекла, полученные с помощью FE-SEM, после разного количества дней в SBF-растворе. Формирование нового ГА определялось по новому кристаллическому слою, покрывающему поверхности образцов стекла после их погружения, по сравнению с образцами до погружения. Это показано на рис. 4б.

3.3. Деградация биоактивного стекла в SBF

Ионное поведение в растворе синтетической жидкости (SBF) в качестве функции време-

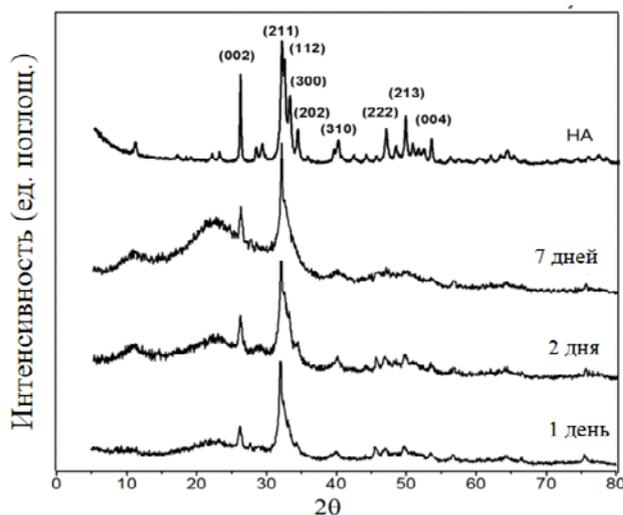


Рис. 5. РФА-дифрактограмма биоактивного стекла после погружения в SBF на 1, 2 и 7 дней

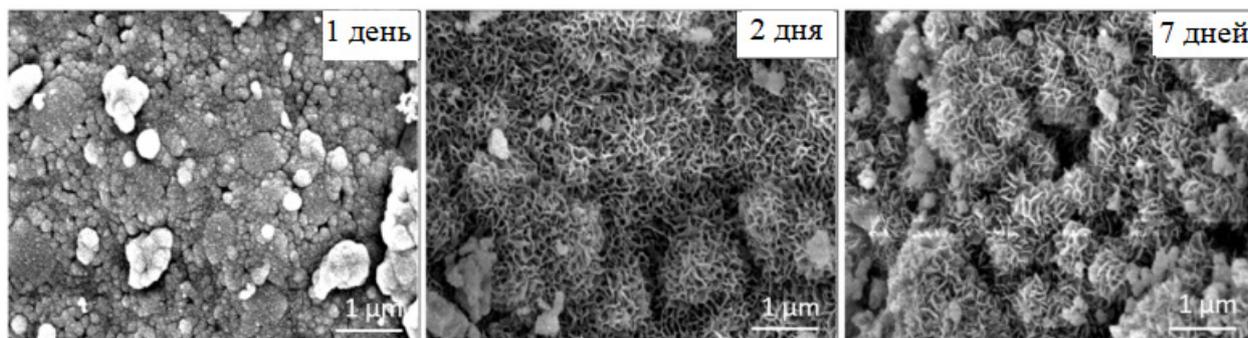
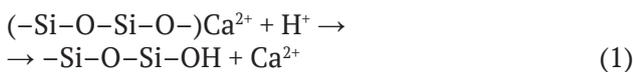


Рис. 6. Изображения биоактивного стекла после погружения в SBF на 1, 2 и 7 дней, полученные с помощью FE-SEM

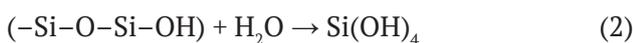
ни погружения представлено на рис. 7. Ионные изменения связаны с поверхностными реакциями между биоактивным стеклом и раствором SBF [6, 20].

Показатель pH значительно вырос в первые семь дней погружения. Данное наблюдение соответствует быстрому ионному обмену Ca^{2+} из биоактивного стекла и H^+ в растворе SBF в виде следующей реакции:



Потребление H^+ в реакции 1 приводит к повышению показателя pH. После этого показатель pH остается практически неизменным до конца реакции 1.

Выделение Si происходит в связи с растворением системы стекла в SBF-растворе путем разрушения ковалентных связей $-Si-O-Si-OH$, как в реакции 2:



Концентрация Si сильно увеличилась за семь дней погружения, после чего наступило насыщение, при котором происходит реполимеризация кремниевой кислоты $Si(OH)_4$, и на поверхности образца стекла образуется слой диоксида кремния SiO_2 .

Присутствие Ca и P в растворе синтетической жидкости (SBF) было связано с двумя источниками. Первый – это компоненты Ca и P, присутствовавшие в первоначальном растворе. Второй – это количество Ca и P, выделившееся в результате реакции стекла с SBF-раствором. После реакции 1 концентрация Ca в SBF-растворе повышается. Однако на протяжении всего времени погружения было отмечено значительное снижение содержания Ca. Подобное наблюдалось и с количеством P. Содержание компонентов Ca и P снижалось в связи с их расходом на осаждение слоя апатита на поверхности стекла. Заметный расход Ca и P в течение первых двух дней погружения в SBF подтвердил высокую биоактивность синтетического биоактивного стекла. После двух дней погруже-

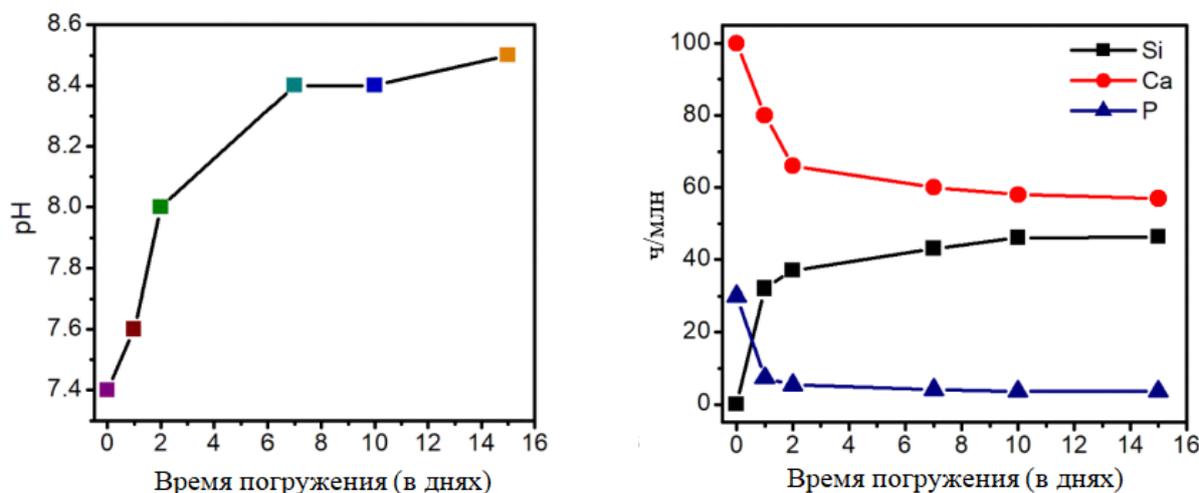


Рис. 7. Ионная концентрация раствора SBF во время эксперимента *in vitro*

ния концентрация Са и Р оставалась практически стабильной, тогда как показатель рН повышался до седьмого дня. Данное явление можно объяснить непрерывной деградацией биостекла в реакции 1 одновременно с объединением компонентов Са и Р для формирования слоя ГА на поверхности образца стекла. Полученный результат соотносится с РФА, согласно которому слой ГА формировался после 1 и 2 дней погружения.

3.4. Жизнеспособность клеток

Жизнеспособность клеток в кондиционной среде биоактивного стекла 70SiO₂-30CaO представлена на рис. 8. После 2 дней культивирования жизнеспособность клеток составляла 119 и 128 % для остеобласт-подобного SaOS₂ и эндотелий-подобного Eahy926 соответственно. Жизнеспособность клеток без контакта с биоактивным стеклом учитывалась в качестве контрольного показателя (100 %). Полученные результаты подтвердили биосовместимость синтетического биоактивного стекла с двумя культивируемыми клетками. Спустя 7 дней было отмечено снижение жизнеспособности остеобласт-подобного SaOS₂ и эндотелий-подобного Eahy926. В связи с этим потребовалось обновление среды культивации. Согласно стандарту ISO 10993-5 (Биологическая оценка медицинских приборов – Часть 5: Тест на цитотоксичность, методы *in vitro*), жизнеспособность клеток выражена в качестве соотношения относительно контрольного значения, равного 100 % [21]. Если средняя жизнеспособность клеток в тестируемых образцах составляет менее 70 %, материал считается цитотоксичным. В соответствии с этим стандартом в биоак-

тивном стекле 70SiO₂-30CaO, синтезированном гидротермальным золь-гель методом, отсутствует токсичность по сравнению с контрольным образцом. Синтетическое биоактивное стекло, полученное в данном исследовании, может найти потенциальное применение в качестве заместителя костной ткани.

4. Заключение

Биоактивное стекло 70SiO₂-30CaO (мол. %) было успешно получено гидротермальным золь-гель методом. Полученное стекло является полностью аморфным материалом с мезопористой структурой. Анализ *in vitro*, проведенный в растворе синтетической жидкости (SBF), подтвердил особую биоактивность синтетического стекла путем образования апатитовой фазы спустя всего один день после погружения в раствор синтетической жидкости (SBF). Тест *in vitro* в присутствии клеточной культуры подтвердил хорошую биосовместимость синтетического биоактивного стекла, особенно с учетом того, что процесс синтеза прост и занимает меньше времени по сравнению с традиционным золь-гель методом.

Заявленный вклад авторов

Та Ань Туан – проведение эксперимента, анализ, черновой вариант текста, заключительные выводы. Елена Гусева – исследование, вычитка и редактирование текста. Нгуен Ань Тьен – исследование, вычитка и редактирование текста. Ха Туан Ань – проведение эксперимента, исследование. Буй Суан Вьонг – вычитка и редактирование текста. Ле Хонг Фук – проведение экс-

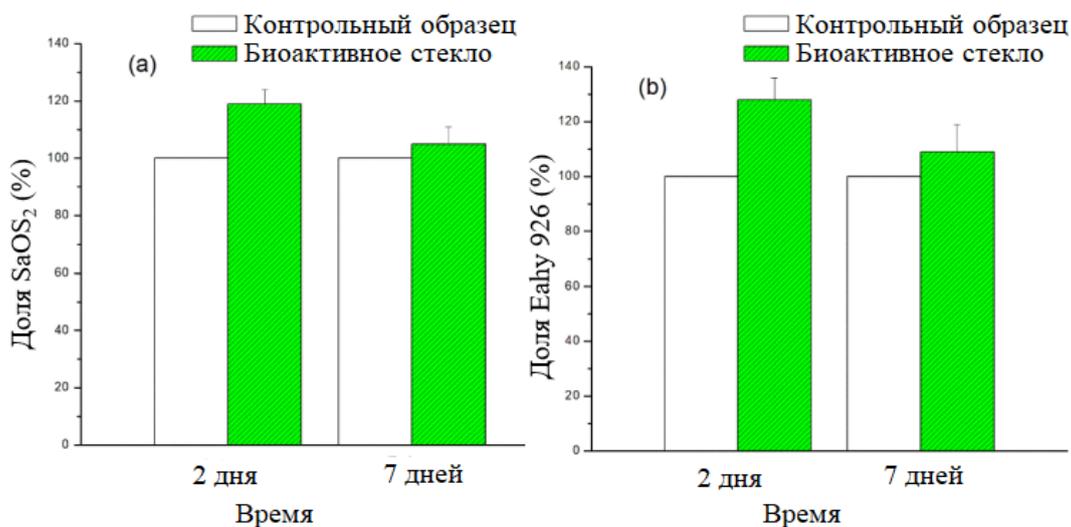


Рис. 8. Жизнеспособность клеточной культуры на биоактивном стекле после 2 и 7 дней: (а) для остеобласт-подобного SaOS₂ и (б) для эндотелий-подобного Eahy926

перимента, анализ. Нгуен Куан Хиен – проведение эксперимента, анализ. Буй Тхи Хоа – проведение эксперимента, анализ, вычитка и редактирование текста. Нгуен Вьет Лонг – проведение эксперимента, анализ, черновой вариант текста, заключительные 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. Fernandez de Grado G., Keller L., Idoux-Gillet Y., Wagner Q., Musset A.-M., Benkirane-Jessel N., Bone substitutes: a review of their characteristics, clinical use, and perspectives for large bone defects management, *Journal of Tissue Engineering*. 2018;9: 1–18. <https://doi.org/10.1177/2041731418776819>
2. Winker T., Sass F. A., Duda G. N., Schmidt-Bleek K. A review of biomaterials in bone defect healing, remaining shortcomings and future opportunities for bone tissue engineering. *Bone & Joint Research*. 2018;7(3): 232–243. <https://doi.org/10.1302/2046-3758.73.BJR-2017-0270.R1>
3. Oudadesse H., Dietrich E., Bui X. V., Gal Y. L., Pellen P., Cathelineau G. Enhancement of cells proliferation and control of bioactivity of strontium doped glass. *Applied Surface Science*. 2011;257(20): 8587–8593. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.022>
4. Bui X. V., Dang T. H. Bioactive glass 58S prepared using an innovation sol-gel process. *Processing and Application of Ceramics*. 2019;13(1):98–103. <https://doi.org/10.2298/PAC1901098B>
5. Letaïef N., Lucas-Girot A., Oudadesse H., Meleard P., Pott T., Jelassi J., Dorbez-Sridi R. Effect of aging temperature on the structure, pore morphology and bioactivity of new sol-gel synthesized bioglass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014;402(15): 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.06.005>
6. Hench L. L., The story of bioglass. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2006;17(11): 967–978. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0432-z>
7. Jones J. R. Review of bioactive glass: from Hench to hybrids. *Acta Biomaterialia*. 2013;9(1): 4457–4486. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.08.023>
8. Sepulveda S., Jones J. R., Hench L. L. Characterization of melt-derived 45S5 and sol-gel-derived 58S bioactive glasses. *Journal of Biomedical Materials Research*. 2001;58(6): 734–740. <https://doi.org/10.1002/jbm.10026>
9. Owens G. J., Singh R. K., Foroutan F., Alqaysi M., Han C. M., Mahapatra C., Kim H. W., Knowles J. C. Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*. 2016;77: 1–79. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.12.001>
10. Martínez A., Izquierdo-Barba I., Vallet-Regí M. Bioactivity of a CaO-SiO₂ binary glasses system. *Chemistry of Materials*. 2000;12(10): 3080–3088. <https://doi.org/10.1021/cm001107o>
11. Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity. *Biomaterials*. 2006;27(15): 2907–2915. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
12. Mosmann T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. *Journal of Immunological Methods*. 1983;65: 55–63. [https://doi.org/10.1016/0022-1759\(83\)90303-4](https://doi.org/10.1016/0022-1759(83)90303-4)
13. Tolosa L., Donato M. T., Lechón M. J. G. General cytotoxicity assessment by means of the MTT assay. *Methods in Molecular Biology*. 2015;1250: 333–348. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2074-7_26
14. Saravanapavan P., Hench L. L. Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003;318(1-2): 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01864-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01864-1)
15. Valliant E. M., Turdean-Ionescu C. A., Hanna J. V., Smith M. E., Jones J. R. Role of pH and temperature on silica network formation and calcium incorporation into sol-gel derived bioactive glasses. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22: 1613–1619. <https://doi.org/10.1039/C1JM13225C>
16. Thommes M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur Technik*. 2010;82(7): 1059–1073. <https://doi.org/10.1002/cite.201000064>
17. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure and Applied Chemistry*. 2015;87(9,10): 1–19. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
18. Zheng K., Boccaccini A. R. Sol-gel processing of bioactive glass nanoparticles: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017;249: 363–373. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.03.008>
19. Xavier K., Charlotte V., Jean-Marie N. Deeper insights into a bioactive glass nanoparticle synthesis protocol to control its morphology, dispersibility, and composition. *ACS. Omega*. 2019;4(3): 5768–5775. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03598>
20. Galarraga-Vinueza M. E., Mesquita-Guimaraes J., Magini R. S., Souza J. C. M., Fredel M. C., Boccaccini, A. R. Mesoporous bioactive glass embedding polyols and cranberry antibiofilm compounds. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2018;106(6): 1614–1625. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36352>
21. Standard ISO 10993-5, Biological evaluation of medical devices Part 5: Test for in vitro cytotoxicity. 2009.

Информация об авторах

Та Ань Туан, аспирант факультета химических технологий, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Татарстан, Российская Федерация; email: taanhtuan84pt@hpu2.edu.vn. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7254-1637>.

Елена В. Гусева, к. х. н., доцент, факультет химических технологий, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Татарстан, Российская Федерация; email: leylaha@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2367-8012>.

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

Ха Туан Ань, Университет Тху Дау Мот, Тху Дау, Вьетнам; e-mail: anhht@tdmu.edu.vn. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1067-0863>.

Буй Суан Вьонг, доцент, Факультет естественных наук, Университет Сайгона, Хошимин, Вьетнам; e-mail: bxvuong@sgu.edu.vn. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3757-1099>.

Ле Хонг Фук, Институт прикладной механики и информатики, Хошимин, Вьетнам; e-mail: lhphuc76@yahoo.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2353-7495>.

Нгуен Куан Хиен, Институт физики Хошимина, Вьетнамская академия наук и технологий, Хошимин, Вьетнам; e-mail: quanhiengv@yahoo.com.vn. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5814-6745>.

Буй Тху Хоа, Институт теоретических и прикладных исследований, Университет Дуй Тан, Ханой, Вьетнам; Факультет естественных наук, Университет Дуй Тан, Дананг, Вьетнам; e-mail: buithihoa2@duytan.edu.vn. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0274-3716>.

Нгуен Вьет Лонг, Кафедра электроники и телекоммуникаций, Университет Сайгона, Хошимин, Вьетнам; e-mail: nguyenviet_long@yahoo.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0129-9879>.

Поступила в редакцию 20.04.2021; одобрена после рецензирования 27.05.2021; принята к публикации 15.09.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.

Перевод на русский язык Стрепетовой Марины Игоревны



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.344.3.

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3679>

Фазообразование в системе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$

Ю. Л. Тушинова^{1,2}, Б. Г. Базаров^{1,2}, Е. В. Ковтунец¹, Ж. Г. Базарова¹

¹Байкальский институт природопользования СО РАН,

ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Республика Бурятия, Российская Федерация

²Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова,

ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ 670000, Республика Бурятия, Российская Федерация

Аннотация

Систематические исследования субсолидусного строения тройных молибдатных систем позволяют расширить представительство тройных молибдатов. В настоящей работе впервые исследовано твердофазное взаимодействие в системе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$ методом рентгенофазового анализа.

Для определения квазибинарных разрезов использовали метод «пересекающихся разрезов». Выявлено образование новых фаз $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$. Определены их термические характеристики методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Тройной молибдат $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ кристаллизуется в тригональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 10.7117(1)$, $c = 38.5464(5)$ Å (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$). Систему $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$ характеризует существование десяти квазибинарных сечений.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные дополняют информацию по фазовым равновесиям в конденсированных тройных системах, содержащих молибдаты четырехвалентного и двух различных одновалентных элементов. Таким образом, открываются возможности комбинирования составов тройных молибдатов за счет катионных замещений, что позволит управлять их свойствами.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, триангуляция, твердофазный синтез, тройной молибдат, молибдат серебра, молибдат рубидия, молибдат гафния, рентгенофазовый анализ

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН № 0273-2021-0008. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Для цитирования: Тушинова Ю. Л., Базаров Б. Г., Ковтунец Е. В., Базарова Ж. Г. Фазообразование в системе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 594–599. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3679>

For citation: Tushinova Yu. L., Bazarov B. G., Kovtunets E. V., Bazarova J. G. Phase formation in the $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$ system. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 594–599. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3679>

✉ Тушинова Юнна Лудановна, e-mail: tushinova@binm.ru

© Тушинова Ю. Л., Базаров Б. Г., Ковтунец Е. В., Базарова Ж. Г., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Одним из путей поиска новых сложнооксидных соединений является изучение фазовых равновесий в многокомпонентных системах. В последние десятилетия в результате интенсивных исследований тройных молибдатных систем получены молибдаты с различной комбинацией катионного состава [1–4]. В настоящее время процесс пополнения данного класса веществ активно продолжается [5–9]. Следует отметить, что исследования свойств выявленных тройных молибдатов показывают их перспективность в практическом плане. К примеру, высокие значения ионной проводимости серебряносодержащих соединений, полученные в [10, 11], позволяют отнести их к разряду суперионных проводников.

Систематическое изучение фазовых равновесий позволяет получить более полную информацию о взаимодействии компонентов и числе образующихся фаз, а в дальнейшем проследить общие закономерности фазообразования. Так, тройные молибдатные системы, содержащие в качестве одного из компонентов молибдат четырехвалентного элемента, а именно циркония или гафния, являются одними из объектов детального изучения в работах [12–16]. Целью настоящей работы являлось исследование фазообразования в системе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$ в субсолидусной области.

2. Экспериментальная часть

В качестве реагентов использовали промышленные реактивы: Rb_2CO_3 (ос.ч.), HfO_2 (х.ч.), AgNO_3 (ч.д.а.), MoO_3 (ч.д.а.).

Для получения исходных молибдатов из стехиометрических смесей соответствующих реактивов использовали метод твердофазного синтеза. Ступенчатый отжиг образцов проводили в муфельной печи, при этом образцы многократно перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта. Молибдат серебра был получен при температурах синтеза 200–450 °С, общая продолжительность отжига составила 150 ч. Синтез средних молибдатов рубидия и гафния проводили в интервале температур 400–550 °С (молибдат рубидия) и 400–750 °С (молибдат гафния) в течение 80–100 ч.

Синтез тройных молибдатов составов $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$ проводили из стехиометрических количеств реакционных смесей Ag_2MoO_4 , Rb_2MoO_4 и $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$. Отжиг проводили в интервале температур 290–500 °С при ступенчатом повышении температуры с ша-

гом 30 °С с многократным перетиранием образцов. Время отжига составило 60 ч.

Фазовые равновесия в тройной системе исследовали методом «пересекающихся разрезов» [17]. Изучение взаимодействия в субсолидусной области проводилось рентгенографически в две стадии. На первой стадии определялся фазовый состав точек пересечения всех возможных разрезов, соединяющих составы компонентов и промежуточных фаз элементов ограничения. На второй – дополнительно изучали отдельные квазибинарные разрезы системы, а также некоторые составы из трехфазных областей. Свидетельствами достижения равновесия являлись стабилизация фазового состава образцов после нескольких последовательных отжигов и взаимная непротиворечивость фазового состава, позволяющая провести триангуляцию систем.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом автоматическом дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, шаг сканирования: 0.01°). При анализе рентгенограмм использовали базу данных ICDD PDF-2.

Обработку экспериментальных данных и уточнение параметров элементарной ячейки соединения $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ выполняли методом Ле-Бейля с использованием программного комплекса TOPAS 4.2 [18].

Термический анализ проведен на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH. Съемка образцов проводилась в платиновых тиглях в атмосфере аргона со скоростью нагрева и охлаждения – 10 °С/мин. Масса образцов составляла 17–20 мг.

3. Результаты и обсуждение

Исследование фазовых равновесий в системе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$ проводилось с учетом литературных данных по двойным огранивающим системам.

В двойной системе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4$ образуется одно соединение состава $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2$, которое плавится при 435 °С [19]. При кристаллизации из раствора в расплаве были получены монокристаллы, состав которых был определен в процессе расшифровки структуры как $\text{Ag}_{1.19}\text{Rb}_{2.81}(\text{MoO}_4)_2$ [20]. Отмечено, что методом твердофазных реакций синтезировать однофазный образец данного состава не удастся. И, по видимому, найденный состав кристалла является предельным по содержанию серебра и может быть получен только из расплава. Показано, что только при предельных субсолидусных

температурах однофазными являлись образцы $\text{Ag}_{1+x}\text{Rb}_{3-x}(\text{MoO}_4)_2$ с $0 \leq x \leq 0.10$, что составляет около 2 мол. % [20].

Двойная система $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$ характеризуется наличием двух соединений составов $\text{Rb}_8\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Rb}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$ с температурами плавления 655 и 650 °С соответственно [21, 22].

В двойной системе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$ установлено образование одного соединения $\text{Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$, плавящегося инконгруэнтно при 570 °С [23].

При синтезе двойных молибдатов ориентировались на условия получения и температуры плавления, приведенные в литературе.

При исследовании фазовых равновесий в субсолидусной области системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$ выявлено образование новых фаз $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ – S_1 и $\text{Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$ – S_2 . Следует отметить, что рефлексы новой фазы S_1 наблюдаются на рентгенограммах образцов предполагавшегося разреза $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2\text{–Rb}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$.

В тройной серебро-рубидий-гафниевой молибдатной системе фазовые соотношения при 430 °С характеризуются следующими квазибинарными разрезами: $\text{AgRb}_3(\text{MoO}_4)_2\text{–Rb}_8\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_8\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2\text{–Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3\text{–Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2\text{–Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Rb}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3\text{–Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Rb}_8\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6\text{–Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$, $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6\text{–Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$ (рис. 1). В изученных условиях отсутствуют разрезы, исходящие из вершины треугольника, в которой находится молибдат рубидия. Таким образом, изученная система деся-

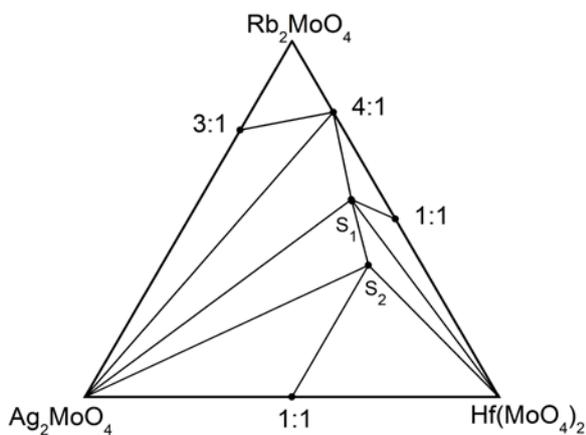


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$ в субсолидусной области (400–430 °С): S_1 – $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$, S_2 – $\text{Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$

тью квазибинарными разрезами разбивается на девять вторичных треугольников.

Сопоставляя результаты с полученными ранее в [24], можно отметить некое сходство с фазовой диаграммой системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$, несмотря на существенное отличие в элементах ограничения. Так, в бинарной системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4$ реализуется состав RbLiMoO_4 , а в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$ промежуточная фаза имеет достаточно протяженную область гомогенности. Подобие заключается в том, что при триангуляции системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$ часть стабильных сечений исходит из вершины концентрационного треугольника, в которой находится молибдат лития. А в нашем случае – стабильны сечения с участием молибдата серебра. И на обеих фазовых диаграммах отсутствуют стабильные сечения, исходящие из вершины треугольника, в которой находится молибдат рубидия. Наблюдается отличие в количестве обнаруженных тройных молибдатов. В обеих системах выявлены тройные молибдаты составов $\text{Rb}_5\text{Me}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Rb}_3\text{MeHf}_2(\text{MoO}_4)_6$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Ag}$). Однако в отличие от литиевой системы в системе с молибдатом серебра не зафиксировано образование соединения аналогичного состава $\text{RbLiHf}(\text{MoO}_4)_3$.

Соединения аналогичного состава $\text{Me}_3\text{Me}'\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_6$ были получены с $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Tl}, \text{Rb}$ и $\text{Me}' = \text{Li}$ [16]. Они были отнесены к трем структурным типам двойных молибдатов. Тройные молибдаты $\text{Me}_3\text{LiHf}_2(\text{MoO}_4)_6$ ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}$) изоструктурны $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$, молибдат $\text{Na}_3\text{LiHf}_2(\text{MoO}_4)_6$ – триклинному $\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$. Дифрактограмма $\text{Tl}_3\text{LiHf}_2(\text{MoO}_4)_6$ проиндцирована в предположении реализации сверхструктуры типа ромбического $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$ с утроением наименьшего параметра c . В нашем случае структурный аналог для фазы пока не подобран. По-видимому, изменение катионного состава приводит к формированию иной структуры. На кривой ДСК для образца $\text{Rb}_3\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$ (рис. 2) наблюдается один эндоэффект, соответствующий плавлению. Однако результаты рентгенофазового анализа охлажденного расплава, позволяют сделать предположение об инконгруэнтном характере плавления.

Синтезированный тройной молибдат $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ по данным РФА изоструктурен ранее изученному $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$, кристаллизующемуся в тригональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$), структура которого установлена в [24]. Основа кристаллической структуры –

ажурный смешанный каркас из $(\text{Hf, Li})\text{O}_6$ -октаэдров и MoO_4 -тетраэдров, в крупных пустотах которого располагаются атомы рубидия. Все рефлексы на рентгенограмме соединения $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ удовлетворительно индицируются в предположении изоструктурности $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ [24]. Результаты уточнения методом Ле-Бейля, представлены в табл. 1, а расчетная и экспериментальная рентгенограммы с разностной кривой показаны на рис. 3. Согласно результатам дифференциально-сканирующей калориметрии соединение плавится при 597 °С.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики и параметры уточнения элементарной ячейки методом Ле-Бейля соединения $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$

Соединение	$\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$
Пр.гр.	<i>R</i> 3с
<i>a</i> , Å	10.7117 (1)
<i>c</i> , Å	38.5464 (5)
<i>V</i> , Å ³	3830.27 (9)
2θ-интервал, °	8–100
<i>R</i> _{wp} , %	4.10
<i>R</i> _p , %	3.26
<i>R</i> _{exp} , %	2.15
χ ²	1.90
<i>R</i> _B , %	0.46

Таким образом, ряд соединений состава $\text{Me}_5(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3})(\text{MoO}_4)_6$ (Me = K, Rb, Tl) [16] дополнен еще одним представителем. Кроме того, все эти тройные молибдаты входят в уже достаточно обширную группу изоструктурных соединений, структура которых впервые была решена на представителе $\text{K}_5(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5})(\text{MoO}_4)_6$ [25]. Все упомянутые соединения имеют каркасные структуры, построенные из изолированных октаэдров MO_6 и тетраэдров XO_4 , различающихся характером взаимного расположения полиэдров, в результате образуется различное количество полостей разнообразных по форме и вариации изоморфных замещений.

4. Заключение

Таким образом, впервые изучены фазовые равновесия в субсолидусной области системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{–Rb}_2\text{MoO}_4\text{–Hf}(\text{MoO}_4)_2$ выявлено образование новых тройных молибдатов и проведена ее триангуляция.

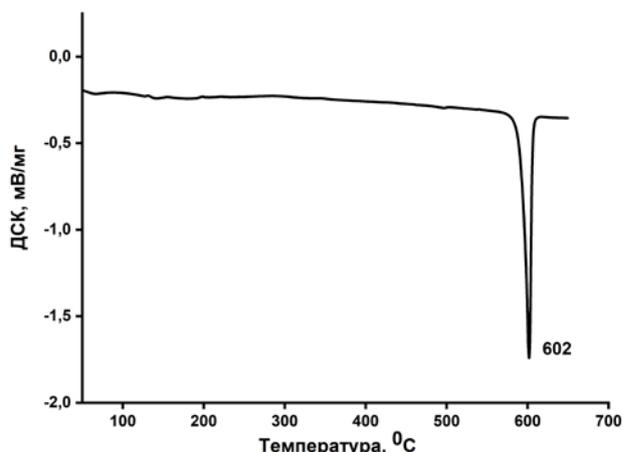


Рис. 2. Кривая ДСК для образца $\text{Rb}_5\text{AgHf}_2(\text{MoO}_4)_6$

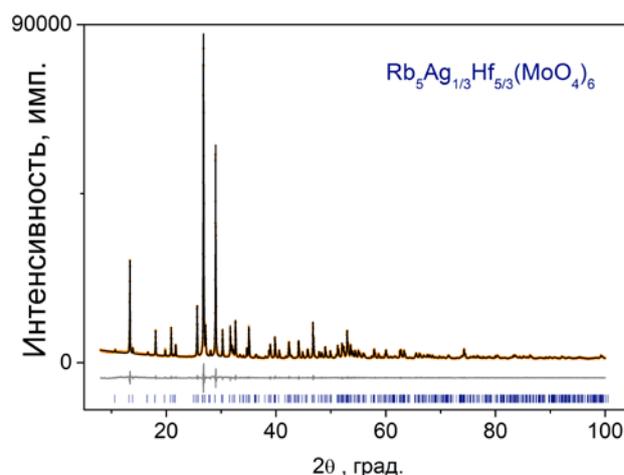


Рис. 3. Экспериментальная (кружки), вычисленная (линия), разностная и штрихрентгенограммы $\text{Rb}_5\text{Ag}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$

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. Кожевникова Н. М., Мохосоев М. В. *Тройные молибдаты*. Улан-Удэ: Издательство Бурятского государственного университета; 2000. 298 с.
2. Хайкина Е. Г., Солодовников С. Ф., Басович О. М., Солодовникова З. А., Кадырова Ю. М., Савина А. А., Золотова Е. С., Юдин В. Н., Спиридо-

- нова Т. Н. Тройные молибдаты одно-, одно- и трех(двух)валентных металлов. *Chimica Techno Acta*. 2015;(2)4: 373–390. Режим доступа: <http://hdl.handle.net/10995/37014>
3. Dridi W., Zid M. F. Crystal Structure of New One-Dimensional Triple Molybdate $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$. *Journal of Structural Chemistry*. 2018;59: 1128–1132. <https://doi.org/10.1134/S0022476618050153>
4. Базарова Ж. Г., Чимитова О. Д., Гроссман В. Г., Базаров Б. Г., Тушинова Ю. Л. Закономерности образования тригональных тройных молибдатов $\text{M}_5\text{LnHf}(\text{MoO}_4)_6$ в системах $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ (M=K, Tl, Rb; Ln=La–Lu). *Успехи современного естествознания*. 2016;10: 14–19. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27179218>
5. Спиридонова Т. С., Савина А. А., Кадырова Ю. М., Белых Е. П., Хайкина Е. Г. Новые соединения $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$ (X = Mo, W): синтез и свойства. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 73–80. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3306>
6. Gulyaeva O. A., Solodovnikova Z. A., Solodovnikov S. F., Yudin V. N., Zolotova E. S., Komarov V. Yu. Subsolidus phase relations and structures of solid solutions in the systems $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-MMoO}_4$ (M = Mn, Zn). *Journal of Solid State Chemistry*. 2019;272: 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.010>
7. Vats B. G., Shafeeq M., Kesari S. Triple molybdates and tungstates scheelite structures: Effect of cations on structure, band-gap and photoluminescence properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;865: 158818. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158818>
8. Кожевникова Н. М., Батуева С. Ю. АП-конверсионный люминофор в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-BaMoO}_4\text{-Y}_2(\text{MoO}_4)_3$, легированный эрбием. *Неорганические материалы*. 2020;56(3): 299–304. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20030082>
9. Логвинова А. В., Базаров Б. Г., Базарова Ж. Г. Получение железо-содержащего тройного молибдата $\text{K}_5\text{FeZr}(\text{MoO}_4)_6$ золь-гель технологией. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(3): 353–359. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2966>
10. Spiridonova T. S., Savina A. A., Kadyrova Y. M., Khaikina E. G., Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Yudin V. N., Stefanovich S. Y. New triple molybdate $\text{Rb}_2\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_3$: synthesis, framework crystal structure and ion-transport behaviour. *Acta Crystallographica. Section C, Structural Chemistry*. 2018;74(12): 1603–1609. <https://doi.org/10.1107/s2053229618014717>
11. Kotova I. Yu., Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Belov D. A., Stefanovich S. Yu., Savina A. A., Khaikina E. G. New series of triple molybdates $\text{AgA}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ (A = Mg, R = Cr, Fe; A = Mn, R = Al, Cr, Fe, Sc, In) with framework structures and mobile silver ion sublattices. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016;238: 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.03.003>
12. Bazarova J. G., Tushinova Yu. L., Grossman V. G., Bazarova Ts. T., Bazarov B. G., Kurbatov R. V. Phase relations in the $\text{Me}_2\text{MoO}_4\text{-In}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$, where Me = Li, K, Tl, Rb, Cs. *Chimica Techno Acta*. 2018;5(3): 126–131. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2018.5.3.01>
13. Grossman V. G., Bazarova J. G., Bazarov B. G., Molokeev M. S. New triple molybdate $\text{K}_5\text{ScHf}(\text{MoO}_4)_6$: synthesis, properties, structure and phase equilibria in the $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-Sc}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ (M = Li, K) systems. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020;283: 121143. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.12.1143>
14. Tsyrenova G. D., Solodovnikov S. F., Popova N. N., Solodovnikova Z. A., Pavlova E. T., Naumov D. Yu., Lazoryak B. I. Phase equilibria in the $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ system, crystal structures and properties of new triple molybdates $\text{Cs}_2\text{ZnZr}(\text{MoO}_4)_4$ and $\text{Cs}_2\text{ZnZr}_2(\text{MoO}_4)_6$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2015;81: 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.jpcc.2015.01.015>
15. Доржиева С. Г., Базаров Б. Г., Базарова Ж. Г. Новые молибдаты в системах $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-M}^I_2\text{MoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (M^I – Na, K) как перспективные ионопроводящие материалы. *Письма о материалах*. 2019;9(1): 17–21. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-1-17-21>
16. Балсанова Л. В. Тройные молибдаты лития, одновалентных металлов и гафния. Автореф. дис.... канд. хим. наук. Иркутск, 2004. 23с. Режим доступа: <https://viewer.rusneb.ru/ru/rsl01002728973?page=1&rotate=0&theme=white>
17. Захаров А. М. *Диаграммы состояния двойных и тройных систем*. М.: Металлургия, 1978. 296 с.
18. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. *User's Manual*. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
19. Кадырова Ю. М., Солодовников С. Ф., Солодовникова З. А., Басович О. М., Спиридонова Т. С., Хайкина Е. Г. Новый двойной молибдат серебрярубидия. *Вестник Бурятского государственного университета*. 2015;(3): 21–25. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23233676>
20. Спиридонова Т. С., Солодовников С. Ф., Кадырова Ю. М., Солодовникова З. А., Савина А. А., Хайкина Е. Г. Двойные молибдаты серебра и одновалентных металлов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 421–431. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3527>
21. Bazarov B. G., Chimitova O. D., Klevtsova R. F., Tushinova Yu. L., Glinskaya L. A., Bazarova Zh. G. Crystal structure of a new ternary molybdate in the $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ system. *Journal of*

Structural Chemistry. 49, (2008) 2008;49: 53–57. <https://doi.org/10.1007/s10947-008-0008-5>

22. Zolotova E. S., Sergey F. Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Vasiliy N. Yudin V. N., Uvarov N. F., Sukhikh A. S. Selection of alkali polymolybdates as fluxes for crystallization of double molybdates of alkali metals, zirconium or hafnium, revisited crystal structures of $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, $\text{Rb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ and ionic conductivity of $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ and $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2021;154: 110054. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110054>

23. Базарова Ж. Г., Тушинова Ю. Л., Базаров Б. Г. Фазовые равновесия в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4 - \text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$. *Вестник Бурятского государственного университета*. 2018;(4): 8–12. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36919009>

24. Солодовников С. Ф., Балсанова Л. В., Базаров Б. Г., Золотова Е. С., Базарова Ж. Г. Фазообразование в системе $\text{Rb}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$ и кристаллическая структура $\text{Rb}_5(\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3})(\text{MoO}_4)_6$. *Журнал неорганической химии*. 2003;48(7): 1197–1201. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17281107>

25. Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г., Глинская Л. А., Алексеев В. И., Архинчеева С. И., Базаров Б. Г., Клевцов П. В., Федоров К. Н. Синтез тройных молибдатов калия, магния, циркония и кристаллическая структура $\text{K}_5(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5})(\text{MoO}_4)_6$. *Журнал структурной химии*. 1994;35(3): 11–15. Режим доступа: <https://jsc.niic.nsc.ru/article/16603/>

Информация об авторах

Тушинова Юнна Лудановна, к. х. н., н. с., лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: tushinova@binm.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1032-8854>.

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

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

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

Поступила в редакцию 17.09.2021; одобрена после рецензирования 07.10.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 542.943:546.682'18'22

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3680>

Оптические и магнитные свойства наноматериалов на основе ортоферрита NdFeO_3 , синтезированных методом совместного осаждения

Фам Ти Хонг Зуен¹, Нгуен Ань Тьен²✉

¹Университет Тху Дау Мот,
Тху Дау Мот, провинция Биньзюнг, 590000, Вьетнам

²Педагогический университет Хошимина
700000 Хошимин, Вьетнам

Аннотация

В работе описан процесс синтеза наноматериалов (размер частиц от 20 до 40 нм) на основе ортоферрита NdFeO_3 методом совместного осаждения посредством гидролиза катионов Nd(III) и Fe(III) в горячей воде с 5 % раствором NaOH в качестве осаждающего реактива. Однофазный NdFeO_3 был получен в результате кальцинации порошка непосредственно после отжига при температуре 700, 800 и 900 °C в течение часа. При комнатной температуре наблюдалось сильное поглощение излучения в ультрафиолетовом и видимом диапазоне ($\lambda = 200\text{--}400$ и $400\text{--}600$ нм), а также низкое значение ширины запрещенной зоны ($E_g = 2.2\text{--}2.5$ эВ). Полученные наноматериалы на основе NdFeO_3 проявляют свойства магнитотвердых ферромагнетиков с высокой коэрцитивной силой ($H_c = 600\text{--}1600$ Э).

Ключевые слова: NdFeO_3 , наноматериалы, совместное осаждение, оптические и магнитные свойства

Для цитирования: Оптические и магнитные свойства наноматериалов на основе ортоферрита NdFeO_3 , синтезированных методом совместного осаждения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 600–606. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3680>

For citation: Pham T. H. D., Nguyen A. T. Optical and magnetic properties of orthoferrite NdFeO_3 nanomaterials synthesized by simple co-precipitation method. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 600–606. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3680>

✉ Нгуен Ань Тьен, e-mail: tienna@hcmue.edu.vn
© Pham T. H. D., Nguyen A. T., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Особенности структуры и свойства как наноматериалов вообще, так и наноматериалов на основе редкоземельных ортоферритов $RFeO_3$ в частности, зависят от ряда факторов, таких как размер и морфология частиц, размер кристаллов, распределение катионов в кристаллической решётке, содержание легирующих элементов и способ получения [1–5]. Наноразмерные редкоземельные ортоферриты $RFeO_3$ ($R = La, Y, Nd, Pr, Ho, \dots$) активно изучаются и находят применение в различных областях, включая фотокатализ, применяемый при разложении токсичных органических отходов [6–7], производство электродов для твёрдооксидных топливных элементов [8], получение газочувствительных материалов [9], фотомагнитные и электромагнитные устройства [10–11] и т. д. К числу материалов, представляющих значительный исследовательский интерес, относится и редкоземельный ортоферрит $NdFeO_3$. Исследования структуры, а также оптических, магнитных и электрических свойств ортоферрита неодима [12–15] показали, что его можно успешно использовать при адсорбции $As(V)$ [16].

Наноматериалы на основе $NdFeO_3$ получают различными способами, включая высокотемпературный механосинтез [14–15], золь-гель синтез и метод сгорания геля [16, 17–18], гидротермальный синтез и метод совместного осаждения с добавлением ПАВ [12–13]. В нашей предыдущей работе [19], посвящённой исследованию поведения $Fe(III)$, $Nd(III)$ и их смеси (молярное соотношение $Fe^{3+}/Nd^{3+} = 1/1$) в условиях термического воздействия, установлена оптимальная температура отжига для получения однофазного перовскита, а также методом совместного осаждения (без ПАВ) синтезированы наночастицы $NdFeO_3$ размером < 50 нм. Ранее мы уже получили путём совместного осаждения ряд редкоземельных ортоферритов $PrFeO_3$ [20], $HoFeO_3$ [21–22], $LaFeO_3$ [23] и $YFeO_3$ [24–25] и изучили их структурные особенности, а также оптические и магнитные свойства. Однако в [19] оптические и магнитные свойства наноматериалов на основе $NdFeO_3$ не рассматривались.

Данная работа является продолжением работы [19]. Цель исследования – изучить характерные оптические и магнитные свойства наноматериалов на основе ортоферрита $NdFeO_3$, синтезированных методом совместного осаждения без добавления ПАВ.

2. Экспериментальная часть

Нанопорошок ортоферрита $NdFeO_3$ получали методом совместного осаждения, описанным в [19]. В 400 мл кипящей воды, подогреваемой на магнитной мешалке при $T > 95$ °С, по каплям добавляли 50 мл водного раствора смеси солей $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (молярное соотношение 1/1). В результате получали золь красно-бурого цвета. Как показали исследования, посвящённые синтезу наноортоферритов $HoFeO_3$ и $YFeO_3$ [22, 24], постепенное добавление в воду при высокой температуре раствора солей $Fe(III)$ и $Nd(III)$ позволяет ускорить гидролиз катионов металла и ограничить размер получаемых частиц $NdFeO_3$. Затем к смеси по каплям добавляли 5-% раствор $NaOH$ до полного осаждения катионов Nd^{3+} и Fe^{3+} (т. е. пока фенолфталеиновая бумага не стала розовой). Полученную смесь перемешивали в течение ещё 60 минут, после чего осаждали в течение 20 минут. После отделения в вакуум-фильтре полученный осадок промывали водой до достижения уровня $pH \sim 7.0$. Далее осадок высушивали при комнатной температуре в течение 5–7 дней, а затем перемалывали в фарфоровой ступке до получения жёлто-коричневого мелкодисперсного порошка (прекурсора $NdFeO_3$). Затем прекурсор подвергался отжигу при температуре 700, 800 и 900 °С в течение часа с целью изучить процесс формирования однофазного орторомбического $NdFeO_3$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков $NdFeO_3$ проводился на дифрактометре D8-ADVANCE (Bruker, Германия) (CuK_α излучение, $\lambda = 0.154184$ нм, диапазон углов $2\theta = 10–80^\circ$, шаг сканирования $0.02^\circ/c$). Средний размер кристаллов (D_{PFA} , нм) образцов $Nd_{1-x}Sr_xFeO_3$ рассчитывался по формуле Шеррера, а параметры кристаллической решётки (a, b, c, V) рассчитывались способом, описанным в [13]. Морфология образцов определялась посредством просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа Joel JEM-1400 (Jeol Ltd., Япония).

Спектры поглощения излучения в ультрафиолетовом и видимом диапазоне для наноматериалов на основе $NdFeO_3$ определялись с использованием спектрометров УФ и видимой области (UV-Vis, JASCO V-550, Япония). Оптическая ширина запрещенной зоны (E_g , эВ) рассчитывалась в соответствии со способом, описанным в [22]. Магнитные характеристики нанопорошков, такие как коэрцитивная сила (H_c , Э), остаточная намагниченность (M_r , эме/г) и намагниченность

насыщения (M_s , эме/г), исследовались при комнатной температуре с использованием магнитометра MICROSENE EV11 с вибрирующим образцом при максимальном магнитном поле ± 20 кЭ.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы прекурсора наноортоферрита $NdFeO_3$ после отжига при температуре 700, 800 и 900 °C в течение часа. На всех трёх дифрактограммах наблюдается однофазный ортоферрит $NdFeO_3$ с орторомбической структурой, (группа $Pbnm$ (62)).

Все наблюдаемые закономерности соответствуют стандартным пикам $NdFeO_3$ (согласно базе данных JCPDS: 01-074-1473). В соответствии с формулой Шеррера при увеличении тем-

пературы отжига увеличивается также степень кристалличности (I , имп.), объём кристаллической решётки (V , Å³) и средний размер кристаллов $NdFeO_3$ (табл. 1).

Морфология $NdFeO_3$ после отжига при 800 °C в течение часа исследовалась посредством просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2), которая выявила частицы размером 20-40 нм с чёткими границами. Значительная агрегация частиц объясняется тем, что притяжение между магнитными частицами замедляет рассеяние электронов в ходе ПЭМ.

При комнатной температуре спектры поглощения излучения в ультрафиолетовом и видимом диапазоне для образцов $NdFeO_3$, отожжённых при различных температурах (700, 800 и

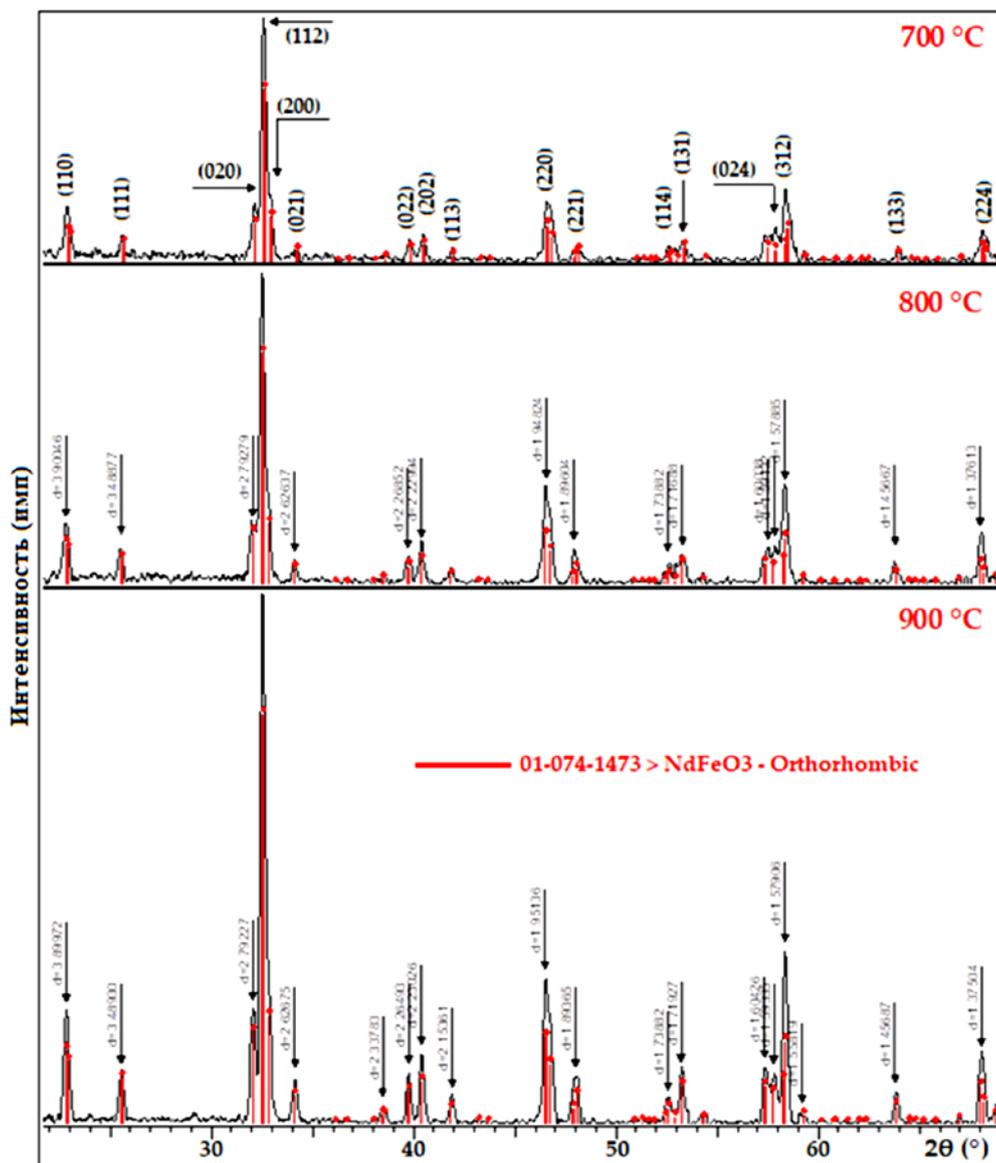


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $NdFeO_3$, отожжённых при 700, 800 и 900 °C в течение часа

Таблица 1. Структурные характеристики нанокристаллов NdFeO_3 , отожжённых при 700, 800 и 900 °C в течение часа

NdFeO_3	Высота пика, имп.	Межплоскостные расстояния, Å	D , нм	Параметры ячейки, Å			V , Å ³
				a	b	c	
700 °C	120.29	2.75320	24.41	5.4417	5.6747	7.7727	240.02
800 °C	157.82	2.75322	25.37	5.4522	5.6827	7.7967	241.57
900 °C	269.33	2.75210	29.13	5.4573	5.6963	7.8154	242.95

900 °C) в течение часа, демонстрируют сильное поглощение в ультрафиолетовом (~ 200–400 нм) и видимом диапазоне (~ 400–600 нм) (рис. 3а). Поглощение в ультрафиолетовом диапазоне снижается при увеличении температуры отжига (и увеличении размера кристаллов). В то же время, показатели поглощения в видимом диапазоне для наноматериалов NdFeO_3 , полученных при различных температурах отжига, отличались лишь незначительно, что свидетельствует о стабильности показателей поглощения данных материалов при длине волны $\lambda \sim 750$ нм. Это может объясняться незначительной долей гексагональной фазы ($h\text{-NdFeO}_3$) в NdFeO_3 , пики которой на дифрактограмме практически неотличимы от пиков орторомбической фазы ($o\text{-NdFeO}_3$). Возрастание поглощения гексагональной фазы в видимом диапазоне ранее уже отмечалось для материалов на основе смеси $o\text{-YbFeO}_3/h\text{-YbFeO}_3$ [26]. Присутствие $o\text{-NdFeO}_3$ и $h\text{-NdFeO}_3$ в образцах хорошо согласуется со значениями ширины запрещённой зоны (E_g , эВ) на рис. 3б. Ширина запрещённой зоны для наноматериалов на основе NdFeO_3 варьируется от 2.2 до 2.5 эВ

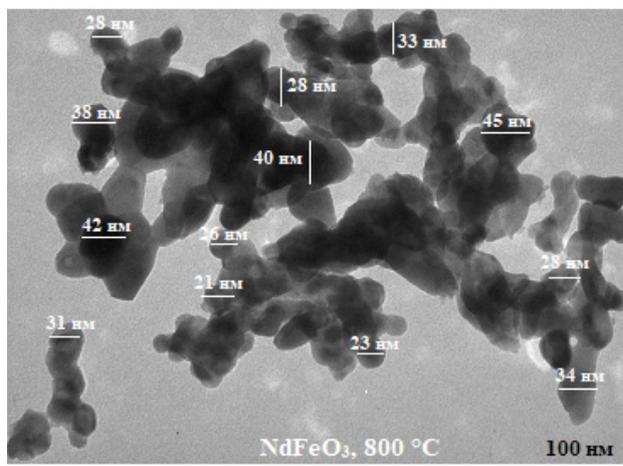


Рис. 2. ПЭМ изображение наночастиц образца NdFeO_3 , отожжённого при 800 °C в течение часа

(табл. 2), что значительно меньше данного значения для ортоферрита NdFeO_3 , полученного в [26], ($E_g = 4.3$ эВ) и HoFeO_3 ($E_g = 3.39$ эВ), синтезированного методом твёрдофазных реакций в [11]. Значение E_g для наноматериалов на основе NdFeO_3 , полученных в данной работе, соответ-

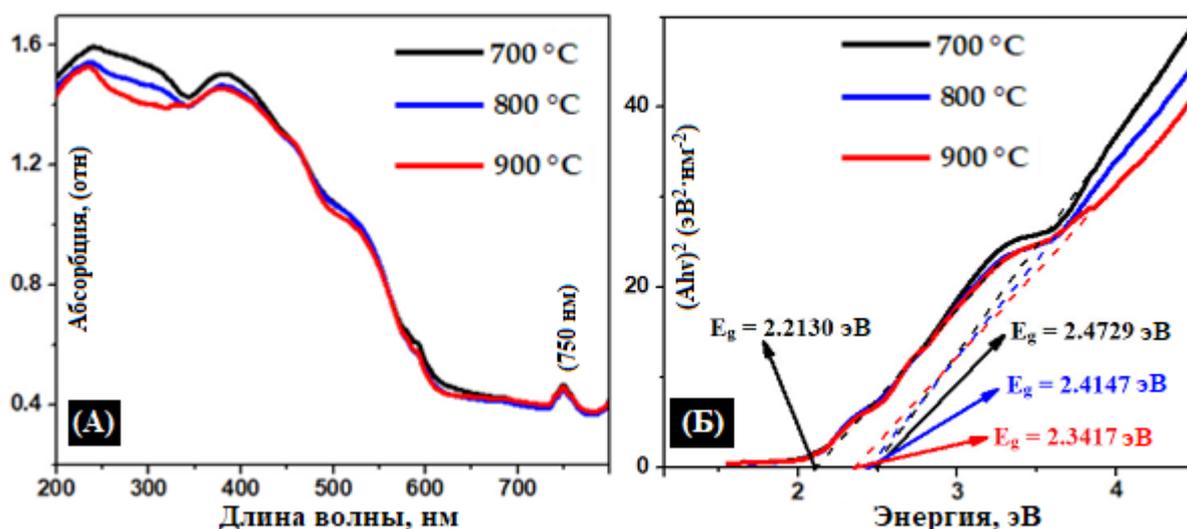


Рис. 3. Спектр оптического поглощения для образцов NdFeO_3 при комнатной температуре (а); зависимость $(Ahv)^2$ в координатах Тауца (б), представленная как функция энергии фотона, для наночастиц образцов NdFeO_3 , отожжённых при 700, 800 и 900 °C в течение часа

Таблица 2. Оптические и магнитные характеристики нанопорошков NdFeO_3 , отожжённых при 700, 800 и 900 °C в течение часа

Samples	E_g , эВ	H_c , Э	M_r , эме/г	M_s , эме/г
NdFeO_3 , 700 °C	2.2130–2.4729	1620.66	$7.7 \cdot 10^{-2}$	0.81
NdFeO_3 , 800 °C	2.2130–2.4147	1453.30	$7.5 \cdot 10^{-2}$	1.01
NdFeO_3 , 900 °C	2.2130–2.3417	590.17	$4.9 \cdot 10^{-2}$	1.47

вует таковому для ортоферрита HoFeO_3 ($E_g = 2.1–2.6$ эВ), описанного в нашем предыдущем исследовании [22]. Низкое значение ширины запрещённой зоны для наноматериалов на основе NdFeO_3 делает возможным их использование в качестве фотокатализаторов разложения органических веществ в целях охраны окружающей среды [6–7, 21, 27].

Кривые $M-H$, полученные при комнатной температуре (300 К) для образцов YFeO_3 , отожжённых при 700, 800 и 900 °C, показывают, что намагниченность насыщения (M_s) продолжает расти в магнитном поле $H = \pm 20000$ Э (магнитное насыщение не достигается). При увеличении температуры отжига коэрцитивная сила (H_c , Э) и остаточная намагниченность (M_r , эме/г) снижаются, в то время как намагниченность насыщения (M_s , эме/г) растёт (табл. 2). При увеличении температуры отжига также увеличивается степень кристалличности материалов, кристаллы становятся более устойчивыми, снижается кристаллическая анизотропия, в результате чего снижается значение M_r и H_c и растёт M_s [28–29]. Высокие значения коэрцитивной силы ($H_c \gg 100$ Э) позволяют отнести полученные на основе ортоферрита NdFeO_3 наноматериалы к классу магнитотвёрдых материалов, которые можно использовать при производстве постоянных магнитов и магнитной плёнки.

4. Заключение

В ходе исследования были получены наноматериалы на основе ортоферрита NdFeO_3 методом совместного осаждения посредством гидролиза катионов ниодима (III) и железа (III) в кипящей воде. Однофазный NdFeO_3 получается путём отжига прекурсора при температурах 700, 800 или 900 °C в течение часа. Размер кристаллов составляет 25–30 нм, размер частиц – 20–40 нм, объём ячейки кристаллической решётки – 240–243 Å³. Синтезированные наноматериалы на основе NdFeO_3 характеризуются низким значением ширины запрещённой зоны (2.2–2.5 эВ) и высокой коэрцитивной силой ($H_c \gg 100$ Э), а также обладают свойствами магнитотвёрдых матери-

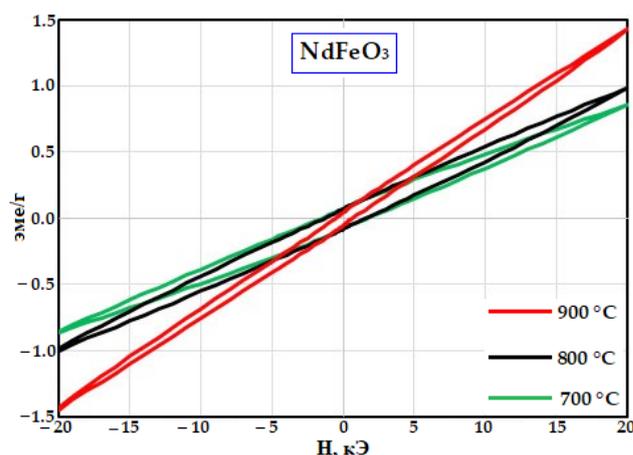


Рис. 4. Магнитные петли гистерезиса (при комнатной температуре) полученных наночастиц NdFeO_3 непосредственно после отжига при температурах 700, 800 и 900 °C в течение часа

алов. Таким образом, их можно использовать в процессе фотокатализа с целью разложения токсичных органических отходов. При этом они легко получаются из редкоземельных магнитов.

Вклад авторов

Авторы внесли одинаковый вклад в работу, представленную в статье.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Копейченко Е. И., Миттова И. Я., Перов Н. С., Нгуен А. Т., Миттова В. О., Алехина Ю. А., Фам В. Синтез, состав и магнитные свойства нанопорошков феррита лантана. *Неорганические материалы*. 2021;57(4): 388–392. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21040072>
2. Попков В. И., Тугова Е. А., Бачина А. К., Альмяшева О. В. Формирование нанокристаллов ортоферритов редкоземельных элементов XFeO_3 ($X = \text{Y, La, Gd}$) при термической обработке соосажденных гидроксидов. *Журнал общей химии*.

- 2017;87(11): 1771–1780. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30496370>
3. Wang Z. Q., Lan Y. S., Zeng Z. Y., Chen X. R., Chen Q. F. Magnetic structures and optical properties of rare-earth orthoferrites $RFeO_3$ ($R = Ho, Er, Tm$ and Lu). *Solid State Communications*. 2019;288: 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.11.004>
4. Бережная М. В., Перов Н. С., Альмяшева О. В., Миттова В. О., ... Нгуен А. Т. Синтез и магнитные свойства нанокристаллического ортоферрита лантана, допированного барием. *Журнал общей химии*. 2019;89(3): 458–463. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19030193>
5. Бережная М. В., Альмяшева О. В., Миттова В. О., Нгуен А. Т., Миттова И. Я. Синтез золь-гель методом и свойства нанокристаллов $Y_{1-x}Ba_xFeO_3$ nanocrystals. *Журнал общей химии*. 2018;88(4): 539–544. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32809637>
6. Кондрашкова И. С., Мартинсон К. Д., Захарова Н. В., Попков В. И. Особенности формирования и фотокаталитическая активность нанокристаллов $HoFeO_3$ полученный термообработкой продуктов глицин-нитратного горения. *Журнал общей химии*. 2018;88(12): 1943–1950–2471. <https://doi.org/10.1134/S0044460X18120028>
7. Oemar U., Ang P., Hidayat K., Kawi S. Promotional effect of Fe on perovskite $LaNi_xFe_{1-x}O_3$ catalyst for hydrogen production via steam reforming of toluene. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38(14): 5525–5534. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.083>
8. Кнурова М. В., Миттова И. Я., Перов Н. С., Альмяшева О. В., Нгуен А. Т., Миттова В. О., Бессалова В. В., Вирютина Е. Л. Влияние степени допирования на размер и магнитные свойства нанокристаллов $La_{1-x}Zn_xFeO_3$, синтезированных золь-гель методом. *Журнал неорганической химии*. 2017;62(3): 275–282. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17030084>
9. Thu D. T. A., Giang H. T., Manh D. H., Toan N. N. Study on the preparation of gas sensing material $LaFeO_3$ by sol-gel method using citrate ion as ligand and used in ethanol sensor. *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*. 2010;26: 36–43. Available at: <https://js.vnu.edu.vn/NST/article/view/1955>
10. Sasikala C., Durairaj N., Baskaran I., Sathya-seelan B., Henini M. Transition metal titanium (Ti) doped $LaFeO_3$ nanoparticles for enhanced optical structure and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;712: 870–877. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.133>
11. Habib Z., Majid K., Ikram M., Sultan K. Influence of Ni substitution at B-site for Fe^{3+} ions on morphological, optical, and magnetic properties of $HoFeO_3$ ceramics. *Applied of Physics A*. 2016; 122(5): 550. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0082-z>
12. Zhou Z., Guo L., Yang H., Liu Q., Ye F. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multi-ferroic rare-earth orthoferrites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;583: 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.129>
13. Khorasani-Motlagh M., Noroozifar M., Yousefi M., Jahani Sh. Chemical synthesis and characterization of perovskite $NdFeO_3$ nanocrystals via a co-precipitation method. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2013; 9(1): 7–14. Available at: http://www.ijnnonline.net/article_3874.html
14. Zharvan V., Kamaruddin Y. N., Samnur S., Sujiono E. H. The effect of molar ratio on crystal structure and morphology of $Nd_{1-x}FeO_3$ ($x = 0.1, 0.2$ and 0.3) oxide alloy material synthesized by solid state reaction method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017;202: 012072. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/202/1/012072>
15. Vera Serna P., García Campos C., Sánchez De Jesús F., Bolarín Miró A. M., Juanico Lorán J. A., Longwell J. Mechano-synthesis, crystal structure and magnetic characterization of neodymium orthoferrite. *Materials Research*. 2016;19(2): 389–393. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0214>
16. Luu M. D., Dao N. N., Nguyen D. V., Pham N. C., Vu T. N., Doan T. D. A new perovskite-type $NdFeO_3$ adsorbent: synthesis, characterization, and As(V) adsorption. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2016;7(2): 15–25. Available at: <https://ans.ac.vn/index.php/oms/article/view/498>
17. Tugova E., Yastrebov S., Karpov O., Smith R. $NdFeO_3$ nanocrystals under glycine nitrate combustion formation. *Journal of Crystals Growth*. 2017;467: 88–92. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.03.022>
18. Babu P. R., Babu R. Starch assisted sol-gel synthesis and characterization of $NdFeO_3$. *International Journal of ChemTech Research*. 2016;9(4): 364–369.
19. Nguyen A. T., Pham V., Pham L. T., Nguyen T. T. L., Mittova I. Ya., Mittova V. O., Vo N. L., Nguyen T. B. T., Bui X. V., Viryutina E. L. Simple synthesis of $NdFeO_3$ by the co-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. Nguyen A. T., Nguyen N. T., Mittova I. Ya., Perov N. S., Mittova V. O., Hoang T. C. C., Nguyen V. M., Nguyen V. H., Pham V., Bui X. V. Crystal structure, optical and magnetic properties of $PrFeO_3$ nanoparticles prepared by modified co-precipitation method. *Processing and Application of Ceramics*. 2020;14(4): 355–361. <https://doi.org/10.2298/PAC2004355N>
21. Nguyen A. T., Nguyen T. T. L., Bui X. V., Nguyen T. H. D., Lieu D. H., Le T. M. L., Pham V. Optical and magnetic properties of $HoFeO_3$ 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>

22. Nguyen A. T., Nguyen T. T. L., Bui X. V. Influence of the synthetic conditions on the crystal structure, magnetic and optical properties of holmium orthoferri-rite nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021;32: 19010–19019. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06415-2>

23. Nguyen A. T., Pham N. T. V., Le T. H., Chau H. D., Mittova V. O., Nguyen T. T. L., Dinh A. D., Hao T. V. N., Mittova I. Ya. Crystal structure and magnetic properties of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ nanomaterials prepared via a simple co-precipitation method. *Ceramics International*. 2019;45: 21768–21772. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.178>

24. Nguyen A. T., Pham N. T. V., Nguyen T. T. L., Mittova V. O., Vo Q. M., Berezhnaya M. V., Mittova I. Ya., Do T. H., Chau H. D. Crystal structure and magnetic properties of perovskite $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ nanopowders synthesized by co-precipitation method. *Solid State Sciences*. 2019;96: 105922. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.06.011>

25. Nguyen A. T., Pham V., Chau H. D., Mittova V. O., Mittova I. Ya., Kopeychenko E. L., Nguyen T. T. L., Bui X. V., Nguyen T. P. A. Effect of Ni substitution on phase transition, crystal structure and magnetic properties of nanostructured YFeO_3 perovskite. *Journal of Molecule Structure*. 2020;1215: 128293. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128293>

26. Tikhanova S. M., Lebedev L. A., Martinson K. D., Chebanenko M. I., Buryanenko I. V., Semenov V. G., Popkov V. I. Synthesis of novel heterojunction h-Yb- FeO_3 /o-Yb FeO_3 photocatalyst with enhanced fenton-like activity under visible-light. *New Journal of Chemistry*. 2021;45(3):1541–1550. <https://doi.org/10.1039/D0NJ04895J>

27. Mir S. A., Ikram M., Asokan K. Effect of Ni doping on optical, electrical and magnetic properties of Nd orthoferri-rite. *Journal of Physics: Conference Series*. 2014;534: 012017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/534/1/012017>

28. Cullity B. D., Graham C. D. *Introduction to magnetic materials*, 2nd ed. Canada: John Wiley & Sons, Inc., Publication; 2009. <http://doi.org/10.1002/9780470386323>

29. Hien T. D., Tai L. T. *Magnetism and magnetic materials*. Bach Khoa Publishing House. Ha Noi; 2016. (in Vietnamese).

Информация об авторах

Фам Ти Хонг Зуен, магистр х. н., преподаватель Института прикладных технологий, Университет Тху Дау Мот, провинция Биньзыонг, Вьетнам; e-mail: duyenpth@tdmu.edu.vn. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7350-0634>

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

Поступила в редакцию 08.09.2021; одобрена после рецензирования 10.10.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.

Перевод на русский язык Дымант Юлии Александровны



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.4'161 + 546.65'161

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3681>

Исследование осаждения наночастиц фторида кальция на сколах монокристаллов фторида кальция

П. П. Федоров¹✉, М. Н. Маякова¹, Р. В. Гайнутдинов², Н. Ю. Табачкова¹, Г. А. Командин¹,
А. Е. Баранчиков³, Е. В. Чернова¹, С. В. Кузнецов¹, В. К. Иванов³, **В. В. Осико**¹

¹Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника РАН»,
Ленинский пр., 59, Москва 119333, Российская Федерация

³Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр. 31, Москва 119071, Российская Федерация

Аннотация

Исследовано осаждение наночастиц фторида кальция на сколах монокристаллов фторида кальция. Наночастицы CaF_2 синтезировали методом соосаждения из водных нитратных растворов с использованием фтороводородной кислоты в качестве фторирующего агента на установке периодического действия. Полученные образцы исследовали методами атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии оптического поглощения. Наблюдается неоднородное покрытие поверхности подложки субмикронными частицами размером около 100–150 нм, которые представляют собой сростки наночастиц размером 15–20 нм. Исходные наночастицы когерентно нарастают на поверхность кристаллической подложки. Термообработка композита подложка-осажденный слой при 600 °С приводит к срачиванию субмикронных частиц и формированию пористого слоя сложной структуры.

Ключевые слова: флюорит, монокристаллы, наночастицы, соосаждение, механизм ориентированного срачивания

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-12050-МК.

Исследования проводились на оборудовании ЦКП ИОФ РАН, ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» и ЦКП «Материаловедение и металлургия» МИСИС при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075-15-2021-696).

Для цитирования: Федоров П. П., Маякова М. Н., Гайнутдинов Р. В., Табачкова Н. Ю., Командин Г. А., Баранчиков А. Е., Чернова Е. В., Кузнецов С. В., Иванов В. К., Осико В. В. Исследование осаждения наночастиц фторида кальция на сколах монокристаллов фторида кальция. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 607–613. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3681>

For citation: Fedorov P. P., Mayakova M. N., Gaynutdinov R. V., Tabachkova N. Yu., Komandin G. A., Baranchikov A. E., Chernova E. V., Kuznetsov S. V., Ivanov V. K., Osiko V. V. Investigation of the deposition of calcium fluoride nanoparticles on the chips of CaF_2 single crystals. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23 (4): 607–613. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3681>

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

© Федоров П. П., Маякова М. Н., Гайнутдинов Р. В., Табачкова Н. Ю., Командин Г. А., Баранчиков А. Е., Чернова Е. В., Кузнецов С. В., Иванов В. К., Осико В. В., 2021



1. Введение

В последние годы в науке о росте кристаллов произошла смена (коррекция) парадигмы: совокупность экспериментальных данных надежно свидетельствует о том, что во многих случаях рост кристаллов в лаборатории, в промышленности, в природе, в том числе в живых организмах – осуществляется не путем присоединения к поверхности растущего кристалла атомов или ионов из питающей среды, а путем ориентированного сращивания нано-, микро- или объемных частиц [1–3]. Исследования по неклассическому росту кристаллов путем ориентированного сращивания частиц являются «горячей точкой» современного материаловедения [4–14].

Один из основных сценариев неклассического роста заключается в ориентированном присоединении малых кристаллических частиц к поверхности большого кристалла [15]. Перспективным является рассмотрение возможности создания таким образом поверхностных кристаллических слоев на монокристаллической подложке.

Цель данной работы – исследование осаждения наночастиц фторида кальция на сколах монокристаллов фторида кальция. Постановка опытов аналогична классическому опыту Шаскольской и Шубникова 1933 года [2, 16] (осаждение малых кристаллов квасцов на грань большого кристалла квасцов) с изменением кристаллизуемого вещества (фторид кальция практически не растворим в воде, в отличие от квасцов) и масштаба частиц.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы флюорита высокой чистоты (производство фирмы «Хелма» – Германия) раскалывались по спайности посредством ручной гильотины специальной конструкции [17]. Ориентация скола {111} соответствует выходу оси

симметрии третьего порядка. Толщина пластинок около 2 мм. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что поверхность является атомарно-гладкой и содержит ступени (рис. 1).

Наночастицы CaF_2 синтезировали методом соосаждения из водных растворов [18] на установке периодического действия. Основными узлами установки для синтеза являются: реактор из полипропилена, магнитная мешалка, дозаторы подачи исходных реагентов. В качестве фторирующего агента использовали фтороводородную кислоту. В качестве исходных веществ использовали нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ЛАНХИТ, Россия, 99.99 масс. %), нитрат неодима $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ЛАНХИТ, Россия, 99.99 масс. %), фтороводородную кислоту (ос.ч. 27-5). Осаждение при комнатной температуре проводили путем покапельного добавления раствора нитрата кальция ($C_{\text{н}} = 0.5 \text{ M}$) в раствор фтороводородной кислоты ($C_{\text{ф}} = 5 \text{ M}$) при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. В результате протекания химической реакции образовывался коллоидный раствор, из которого выпадал осадок, который затем промывался бидистиллированной водой.

Высокая удельная электрическая проводимость коллоидных растворов, составляющая $\sim 3 \text{ мСм/см}$, приводит к невозможности экспериментально определить их дзета-потенциалы.

Пластины монокристалла фторида кальция располагали горизонтально и полностью погружали в коллоидный раствор (маточный раствор или промывные воды с осажденным продуктом реакции). Пластины размещались в растворе поочередно: на 1 час непосредственно в процессе синтеза, на сутки после окончания осаждения, на 14 дней после двукратного промывания осадка от маточного раствора бидистиллированной водой. Промывки проводились до отрицательной реакции дифениламина на нитрат ионы.

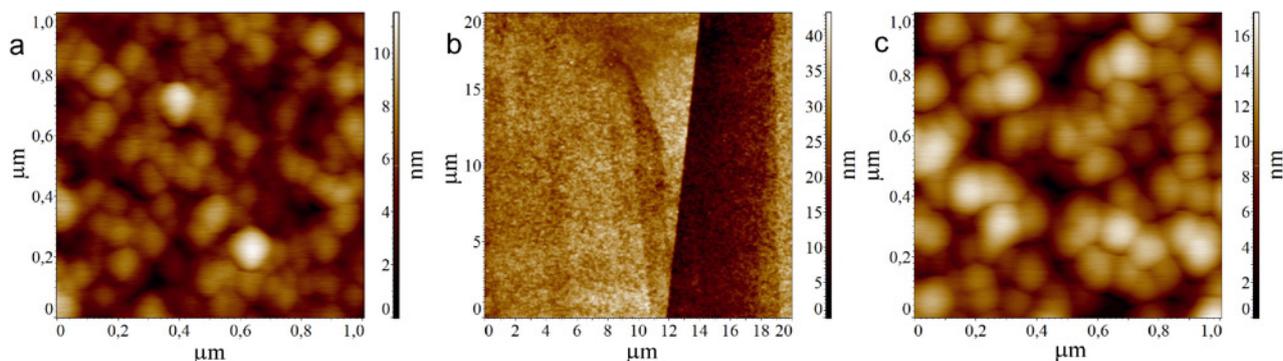


Рис. 1. АСМ изображения образцов №1 (а) – осаждение, 1 час; № 4 (b, c) – осаждение из маточного раствора, выдержка 1 сутки. Видна ступень скола на поверхности подложки

Полученные образцы исследовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и оптического пропускания.

Рельеф поверхности монокристалла CaF_2 с осажденными наночастицами изучали с помощью АСМ. Измерения проводились с использованием сканирующего зондового микроскопа Ntegra Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия) в прерывисто-контактном режиме. Используемые кремниевые кантилеверы (Tipsnano, Эстония) характеризуются следующими параметрами: резонансная частота $f \sim 37$ кГц, радиус острия $R \sim 10$ нм и константа жесткости $k \sim 0.65$ Н/м. Все эксперименты по исследованию поверхности образцов проводились в контролируемых условиях измерительного комплекса TRACKPORE ROOM-05 (класс 5 ISO (100), влажность 40 отн. % \pm 1 % и температура 24 ± 0.05 °С).

Для проведения растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) использовался электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40 (Zeiss, Германия) в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ (катод LaB_6). Изображения формировались с помощью детектора обратнорассеянных электронов (BSE) и детектора вторичных электронов (SE).

Для проведения структурных исследований применялся просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100 высокого разрешения (JEOL, Япония). Микроскоп JEM 2100 имеет разрешение по точкам 2.3 \AA и по линиям – 1.4 \AA , максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ. В качестве источника электронов используется катод LaB_6 . При получении изображения высокого разрешения использовалась диафрагма объективной линзы 40 мкм в диаметре, что позволяло пропускать через оптическую систему микроскопа достаточное количество дифрагированных пучков. Для пространственной когерентности использовалась диафрагма конденсорной линзы диаметром 50 мкм. Средний диаметр пучка при получении изображения составлял приблизительно 100 нм (3 Spot size). Обзорные снимки получали при небольших увеличениях (5 000–20 000). Для более детального изучения структуры и наблюдения следов атомных плоскостей использовали прямое увеличение 400 000–600 000.

Для исследования частиц на подложке образцы готовили в поперечном сечении. Для того чтобы отрезать заготовку от исходного матери-

ала применяли ультразвуковую резку, режущим инструментом являлась пустая трубка с внутренним диаметром 3 мм. Резка проводится путем возбуждения кристаллов цирконата-титана свинца (PZT) на частоте 26 кГц. Средой резки является абразивная суспензия карбида бора. Ионное травление проводили с помощью установки PIPS II (Precision Ion Polishing System, Gatan) при ускоряющем напряжении 3 кэВ.

Оптическое пропускание монокристаллов флюорита как чистого, так и с нанесенными слоями исследовано в ИК- и терагерцовом диапазонах. Измерения выполнены на инфракрасном фурье-спектрометре Bruker IFS113v (IR FT) и лабораторном импульсном спектрометре терагерцового диапазона с временным разрешением (TDS), описанном в [19]. Получены спектры пропускания в областях прозрачности материала в ТГц- и среднем ИК-диапазонах. В области большого поглощения измерены спектры коэффициента отражения. Спектры отражения получены по отношению к референтному серебряному зеркалу с углом падения излучения на образец не больше 6° . Все измерения выполнены при температуре 20 °С. Разрешение в ИК-диапазоне 2 см^{-1} , в ТГц-диапазоне 0.2 см^{-1} .

3. Результаты и обсуждение

Типичные данные АСМ представлены на рис. 1-3. Они незначительно варьируют от опыта к опыту. В целом наблюдается неоднородное покрытие поверхности подложки субмикронными частицами размером около 100–150 нм. Методом АСМ огранка частиц не выявлена. Наблюдаемая картина похожа на агломерацию частиц в образцах природных силицитов – образцах кремней и халцедонов [20].

Для образца, полученного в процессе осаждения при времени выдержки 1 час (образец № 1, рис. 1а), характерны образования размером 40–150 нм. Увеличение времени выдержки в маточном растворе до 24 часов (образец № 4) не приводит к существенному увеличению размеров образований (70–150 нм), однако, стоит отметить общее уплотнение агломератов и более четкие границы между отдельными образованиями.

В скоплениях частиц просматриваются агломерированные треугольные образования микронных размеров, которые соответствуют симметрии подложки (рис. 2). Данные РЭМ более информативны (рис. 3). Они позволяют разглядеть исходные мелкие (около 15 - 20 нм) ограненные

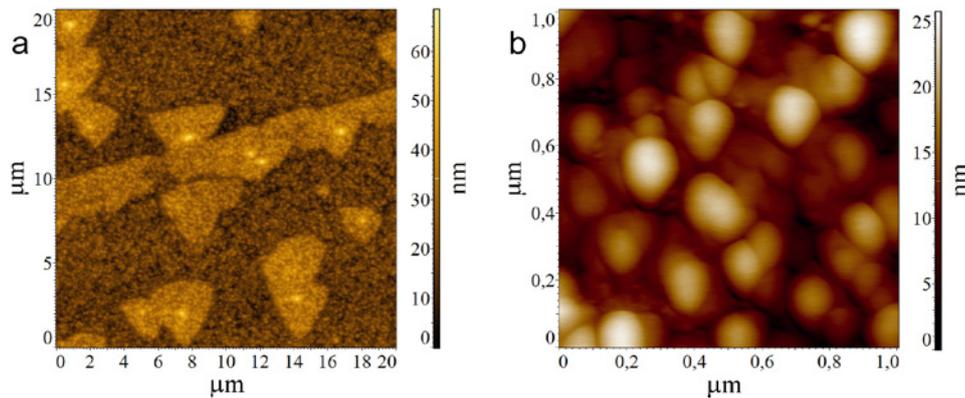


Рис. 2. АСМ изображения образца № 7, осаждение из промывного раствора, выдержка 2 недели

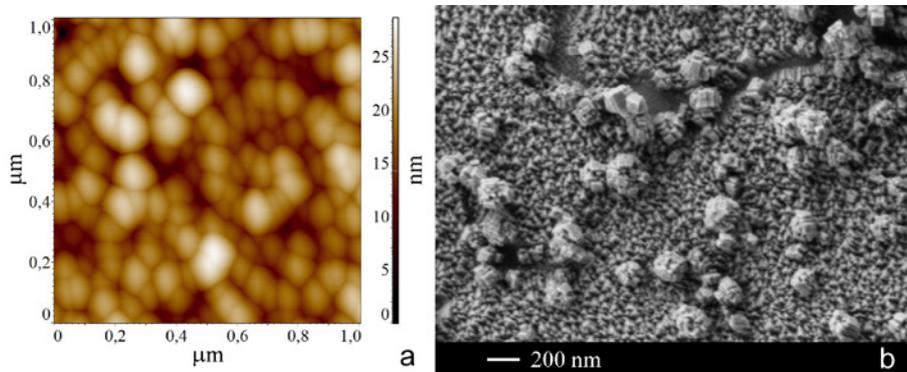


Рис. 3. Изображения в атомно-силовом (левый кадр) и растровом электронном микроскопах (правый кадр). Образец № 6, маточный раствор, выдержка 1 сутки

наночастицы, расположенные на подложке взаимно ориентировано. Субмикронные образования представляют собой их сростки.

Данные просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4) свидетельствуют о когерентном нарастании наночастиц флюорита, севших на монокристаллическую подложку. Кристаллографические плоскости частицы, севшие на монокристалл флюорита, имеют продолжение в объем подложки. Кроме того, частицы второго слоя осаждения также сохраняют ориентацию относительно частиц первого слоя.

Эти результаты подтверждают данные классического эксперимента Шубникова и Шаскольской [2, 16] об ориентированном нарастании малых частиц при их осаждении на поверхность большого кристалла.

Спектр оптического пропускания пластинки флюорита с осажденными на ней частицами флюорита содержит линии поглощения в областях 1450–1730 и 2850–2930 см⁻¹, отвечающие колебаниям молекул воды и гидроксила (рис. 5). Это закономерно, поскольку адсорбированная вода образует прочносвязанные слои на поверх-

ности наночастиц флюорита, полученных осаждением из водного раствора.

Проведена термическая обработка при 600 °С монокристаллической подложки флюорита с осажденным на ней слоем наночастиц CaF₂. На рис. 6 представлены изображения, полученные методом атомно-силовой микроскопии образующихся слоев. Как и следовало ожидать, на-

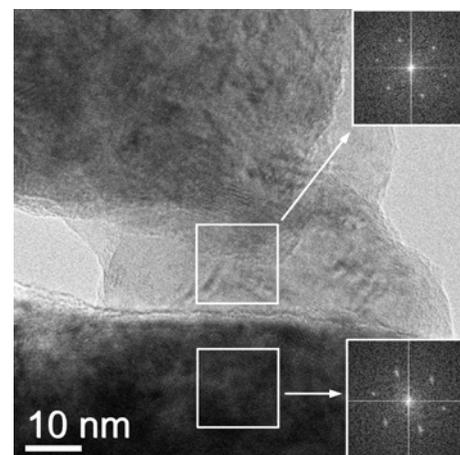


Рис. 4. ПЭМ микрофотография, образец № 1, серия «а»

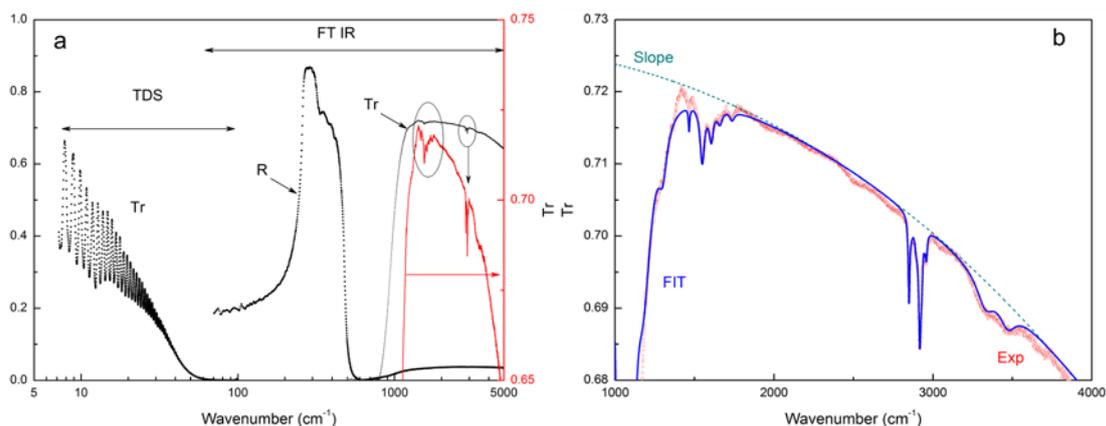


Рис. 5. Оптическое пропускание и отражение пластинки флюорита с осажденными на ней наночастицами, в видимом, ИК- и ТГц диапазонах

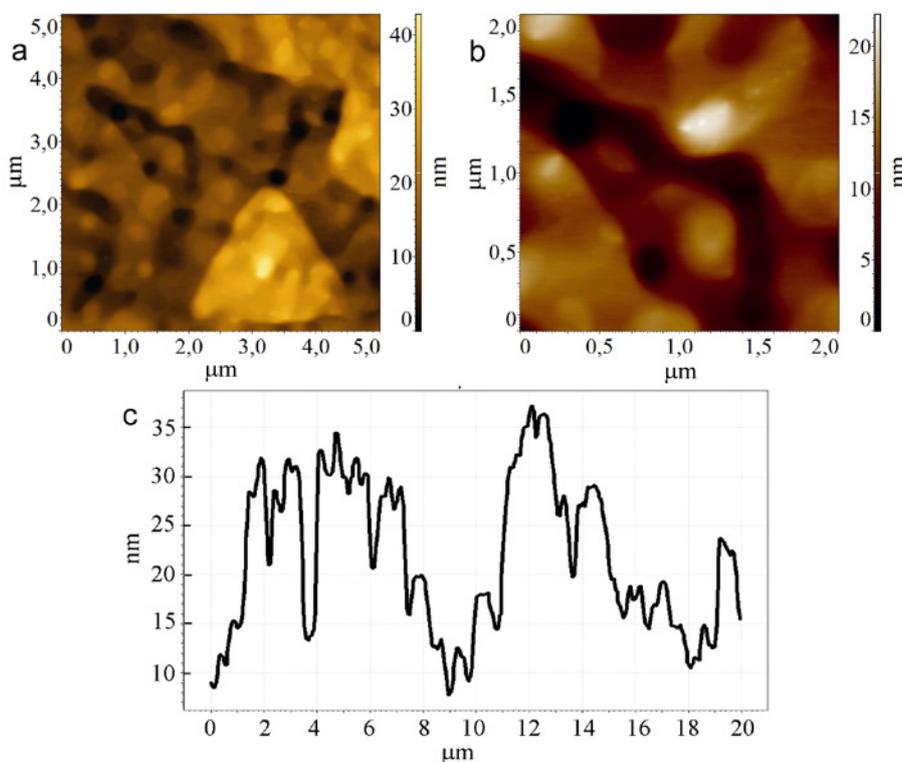


Рис. 6. АСМ изображения поверхности образца № 7, отожженного при 600 °С на протяжении 1 часа (а, б) и профиль сформировавшейся поверхности (с)

блюдается срастание исходных частиц, осажденных на поверхность подложки, с формированием единого непрерывного агломерата сложной топологии. Формирование слоя не дошло до конца. Профиль его имеет сложный характер, с сильными перепадами высот на уровне 10 - 30 нм (рис. 6в).

4. Выводы

Таким образом, осаждение наночастиц флюорита на поверхность монокристалла CaF₂ идет

ориентированно с когерентным прирастанием к поверхности монокристалла (рис. 4). Однако образование ассоциатов наночастиц в исходном коллоидном растворе способствует хаотическому осаждению на поверхности подложки субмикронных частиц (рис. 1–3). Формируемая в процессе осаждения структура после термообработки создает наноархитектуру сложной топологии. Это обстоятельство препятствует получению однородной монокристаллической пленки на поверхности монокристаллической подложки,

пригодной для использования в фотонике. Однако такая структура осаждаемой пленки может быть привлекательной, например, для создания катализаторов.

Заявленный вклад авторов

Федоров П. П. – планирование исследований, написание статьи. Маякова М. Н. – проведение синтезов. Гайнутдинов Р. В. – исследования методом атомно-силовой микроскопии. Табачкова Н. Ю. – исследования методом просвечивающей электронной микроскопии. Командин Г. А. – проведение оптических измерений. Баранчиков А. Е. – исследования методом растровой электронной микроскопии. Чернова Е. В. – оформление рисунков, текста статьи и сопутствующих материалов. Кузнецов С. В. – обсуждение результатов. Иванов В. К. – обсуждение результатов. Осико В. В. – идея экспериментов, обсуждение результатов.

Конфликт интересов

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

Список литературы

- Colfen H., Antonietti M. *Mesocrystals and non-classical crystallization*. John Wiley & Sons, Ltd: Chichester; 2008. <https://doi.org/10.1002/9780470994603>
- Иванов В. К., Федоров П. П., Баранчиков А. Е., Осико В. В. Ориентированное сращивание частиц: 100 лет неклассического механизма роста кристаллов. *Успехи химии*. 2014;83(12): 1204–1222. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22516822>
- De Yoreo J. J., Gilbert P. U. P. A., Sommerdijk N. A. J. M., Penn R. L., Whitlam S., Joester D., Zhang H., Rimer J. D., Navrotsky A., Banfield J. F., Wallace A. F., Mielke F. M., Meldrum F. C., Colfen H., Dove P. M. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments. *Science*. 2015;349(6247): aaa6760-1—aaa6760-8. <https://doi.org/10.1126/science.aaa6760>
- Garsio-Romero E., Soares M. A structure-based argument for non-classical crystal growth in natural clay minerals. *Mineralogical Magazine*. 2018;82: 171. <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.031>
- Sushko M. L. Understanding the driving forces for crystal growth by oriented attachment through theory and simulations. *Journal of Materials Research*. 2019;34: 2914–2927 <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.151>
- Федоров П. П., Осико В. В. Связь ограничения кристаллов с механизмом их образования. Докла-

ды РАН. 2019;488(3): 253–255. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524883253-255>

7. Neira-Carrillo A., Vásquez-Quitral P., Sánchez M., Farhadi-Khouzani M., Aguilar-Bolados H., Yazdani-Pedram M., Colfen H. Functionalized multi-walled CNTs in classical and nonclassical CaCO₃ crystallization. *Nanomaterials*. 2019;9(8): 1169. <https://doi.org/10.3390/nano9081169>

8. Witts B. D., Clode P. L., Patel N. H., Schroder-Turk G. E. Nature's functional nanomaterials: Growth or self-assembly? *MRS Bulletin*. 1919;44(2): 106–112. <https://doi.org/10.1557/mrs.2019.21>

9. Zhou W. Reversed crystal growth. *Crystals*. 2019;9:7. <https://doi.org/10.3390/cryst9010007>

10. Liu Y., Geng H., Qin X., Yang Y., Zeng Z., Chen S., ... Kawazoe Y. Oriented attachment revised: Does a chemical reaction occur? *Matter*. 2019;1(3): 390–704. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.001>

11. Colfen H. Nonclassical nucleation and crystallization. *Crystals*. 2020;10(2): 61. <https://doi.org/10.3390/cryst10020061>

12. Bard A. B., Zhou X., Xia X., Zhu G., Lim M. B., Kim S. M., ... Pauzauskie P. J. A mechanistic understanding of non-classical crystal growth in hydrothermally synthesized sodium yttrium fluoride nanowires. *Chemistry of Materials*. 2020;32(7): 2753–2763. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04076>

13. Mu Z., Tang R., Liu Z. Construction of inorganic bulks through coalescence of particle precursor. *Nanomaterials*. 2021;11(1): 241. <https://doi.org/10.3390/nano11010241>

14. Mashiach R., Weissman H., Avram L., Houben L., Brontvein O., Lavie A., Arunacalam V., Leskes M., Rybtchinski B., Bar-Shir A. In situ NMR reveals real-time nanocrystal growth evolution via monomer-attachment or particle-coalescence. *Nature Communications*. 2021;12(1): 229. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20512-6>

15. Федоров П. П., Иванов В. К., Осико В. В. Основные закономерности и сценарии роста кристаллов по механизму ориентированного сращивания наночастиц. *Доклады РАН*. 2015;465(3): 290–292. <https://doi.org/10.7868/S0869565215330117>

16. Шубников А. В. *Как растут кристаллы*. М.-Л.: Изд. АН СССР; 1935. 176 с.

17. Маслов В. А., Чернова Е. В., Федоров П. П. Поиск раствор-расплавных сред для кристаллизации эпитаксиальных слоев флюорита. *Кристаллография*. 2020;65(4): 660–666. <https://doi.org/10.31857/S0023476120040153>

18. Федоров П. П., Кузнецов С. В., Маякова М. Н., Воронов В. В., Ермаков Р. П., Баранчиков А. Е., Осико В. В. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов. *Журнал неорганической химии*. 2011;56(10): 1604–1610. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16893056>

19. Командин Г. А., Гавдуш А. А., Гончаров Ю. Г., Породинков О. Е., Ноздрин В. С., Чучупал С. В., Спектор, И. Е. Электродинамические характеристики α -лактозы моногидрата в терагерцовом диапазоне. *Оптика и спектроскопия*. 2019;126(5): 596–603. 10.21883/OS.2019.05.47658.7-19

20. Гайнутдинов Р. В., Воронов В. В., Чернова Е. В., Маслов В. А., Маякова М. Н., Числов А. С., Новиков И. А., Федоров П. П. Кремни как наноструктурированные агрегаты халцедона. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2020;8: 10–19. <https://doi.org/10.31857/S1028096020070080>

Информация об авторах

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, гл. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: ppfedorov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>.

Маякова Мария Николаевна, к. х. н., н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: mayakova@lst.gpi.ru. <https://orcid.org/0000-0003-0713-5357>.

Гайнутдинов Радмир Вильевич, к. ф.-мат., с. н. с. Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: rgaunutdinov@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5384-4026>.

Табачкова Наталия Юрьевна, к. ф.-мат. н., с. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: ntabachkova@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0169-5014>.

Командин Геннадий Анатольевич, д. ф.-мат. н., вед. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: gacomandin@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1101-8225>.

Баранчиков Александр Евгеньевич, к. х. н., заведующий Лабораторией синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: a.baranchikov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2378-7446>.

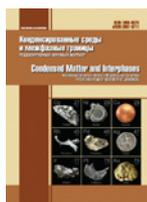
Чернова Елена Владимировна, м. н. с. Лаборатории технологии наноматериалов для фотоники Отдела нанотехнологий Научного центра лазерных материалов и технологий, Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: e-chernova@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7401-5019>.

Кузнецов Сергей Викторович, к. х. н., заведующий Лабораторией технологии наноматериалов для фотоники Отдела нанотехнологий Научного центра лазерных материалов и технологий, Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: kouznetzovsv@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>.

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

Осико Вячеслав Васильевич (1932–2019), Академик РАН, руководитель Научного центра лазерных материалов и технологий, Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3338-6187>.

Поступила в редакцию 03.09.2021; одобрена после рецензирования 15.10.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.72; 620.3; 614.7; 330.1

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3682>

Новые нанокompозиты для глубокой деоксигенации воды

Т. Е. Фертикова¹, С. В. Фертиков², Е. М. Исаева², В. А. Крысанов², Т. А. Кравченко^{2✉}

¹Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко,
Студенческая, 10, Воронеж 394036, Российская Федерация

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

Аннотация

Получены и исследованы новые металл-полимерные нанокompозиты для глубокой деоксигенации воды. Полимерной матрицей служил макро- и монопористый сульфокатионообменник с нанометровым размером пор, металлом – осажденная в порах матрицы нанодисперсная медь. Особенностью исследованных нанокompозитов является натриевая ионная форма, исключающая возможность образования растворимых продуктов окисления меди. Установленная линейная зависимость емкости по меди от числа циклов ионообменного насыщения – химического осаждения показывает, что процесс осаждения металла в поры матрицы не испытывает существенных препятствий на протяжении 10 циклов и способствует получению высокочистых образцов.

Показана высокая эффективность и продолжительность жизненного цикла высокочистой медь - ионообменных нанокompозитов. Экспериментальные исследования деоксигенации воды в аппаратах колонного типа с насадкой нанокompозита подтверждены теоретическим анализом динамики процесса. Экспериментальные данные и теоретический расчет показывают достижимость глубокого уровня деоксигенации воды при практически неизменных значениях pH и электропроводности. Остаточный кислород может быть регулируемым и не превышать 3 мкг/л.

Дано гигиеническое и экономическое обоснование целесообразности применения полученных нанокompозитов. Проанализирована необходимость применения современных нанокompозитных металл-полимерных материалов для глубокого обескислороживания воды, циркулирующей в технологических системах. Металлические компоненты разводящей сети при использовании данной инновации будут защищены от коррозии и, следовательно, обеспечены гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Глубокая химическая деоксигенация воды с помощью медь-ионообменных полимерных нанокompозитов в натриевой форме позволяет решить вопрос о коррозионной стойкости металлов, обеспечив соответствие воды гигиеническим требованиям в широком масштабе.

Конкурентным преимуществом рассматриваемой системы деоксигенации воды по сравнению с известными является отказ от использования драгоценных металлов-катализаторов (палладия, платины), чистого водорода и сложных конструктивных решений. Предложенная новая нанокompозитная установка по деоксигенации воды отличается простотой использования и может быть встроена в систему фильтров для очистки воды.

SWOT-анализ сильных и слабых сторон предлагаемого способа деоксигенации воды показал, что его основными достоинствами являются высокая кислородоемкость нанокompозита, низкое остаточное содержание кислорода (3 мкг/л) в воде, простота эксплуатации деоксигенатора. Проведены расчеты экономической эффективности нанокompозита. Точка безубыточности достигается при получении всего лишь ~100 л нанокompозита и объеме реализации ~1 600 000 рублей, свыше которой может быть получена прибыль. Срок окупаемости при инвестициях в ~15 000 000 рублей достаточно мал и не превышает 2-х лет.

Ключевые слова: металл-полимерные нанокompозиты, деоксигенация воды, гигиенические требования, экономическая эффективность

✉ Кравченко Тамара Александровна, e-mail: krav280937@yandex.ru

© Фертикова Т. Е., Фертиков С. В., Исаева Е. М., Крысанов В. А., Кравченко Т. А., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Благодарности: исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта 20-08-00404а).

Для цитирования: Фертикова Т. Е., Фертиков С. В., Исаева Е. М., Крысанов В. А., Кравченко Т. А. Новые нанокompозиты для глубокой деоксигенации воды. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 614–625. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3682>

For citation: Fertikova T. E., Fertikov S. V., Isaeva E. M., Krysanov V. A., Kravchenko T. A. New nanocomposites for deep water deoxygenation. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases* 2021;23(4): 614–625. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3682>

1. Введение

Снизить содержание молекулярного кислорода в воде до уровня, необходимого для современных технологических процессов, возможно, используя традиционные способы деоксигенации – физические, химические, электрохимические и сорбционные. Представляется целесообразным разработать и внедрить в практику водоподготовки инновационный способ глубокого обескислороживания воды с помощью новых нанокompозитных металл-полимерных материалов, оценить его гигиеническую и экономическую эффективность. Предлагаемый подход к деоксигенации воды основан на восстановлении кислорода наночастицами химически активных металлов, осажденными в пористые ионообменные матрицы, с сохранением в них продуктов окисления.

Металл-полимерные нанокompозиты представляют собой трехмерные полимерные цепи из высокопористых материалов, состоящие из полимерного каркаса, наночастиц металла и, как правило, фиксированных ионогенных групп и противоионов. Предпочтительно использование макропористых структур с размерами пор до 100 нм. В макропорах наночастицы металла (порядка 10–30 нм) занимают отдельные участки, локализуясь вблизи ионогенных групп на стенках и в объеме макропор. Ионный обмен обратим, в силу чего возможно многократное осаждение металла в нанопоры [1–4]. Размер частиц металла можно регулировать [5]. Получаются нанокompозитные материалы, внешняя и внутренняя поверхность которых открыта для высокоэффективного проведения сорбционных, химических и электрохимических процессов [6–10]. Металл в ионообменной матрице может быть в виде высокодисперсных частиц (как правило, наночастицы) в нульвалентном состоянии или входить в состав оксидов, малорастворимых гидроксидов, простых и комплексобразующих солей, закрепленных в полимерной матрице. В силу того, что нанокompозиты металл-ионообменник обладают способностью одновременно к электроно- (редокс-) и ионообменным реак-

циям, их называют электроноионообменниками и относят к классу редокситов.

Нанокompозитные материалы на основе полимерных матриц и благородных металлов позволяют снизить содержание кислорода в воде до уровня, необходимого для современных технологических процессов. Достигнутый высокий уровень управления свойствами наночастиц, синтезируемых в различных матрицах, четко указывает на хорошие перспективы использования нанокompозитных материалов при решении проблемы глубокого удаления кислорода из воды [11–15]. Однако в отличие от благородных металлов и чистого водорода, используемых в этих целях, химически активные металлы (медь, железо и др.) в ионообменных матрицах могут иметь более широкое распространение для деоксигенации воды [16–18].

Цель настоящей работы состоит в получении новых медь-ионообменных нанокompозитов (НК) и исследовании их для глубокой деоксигенации воды, в гигиеническом и экономическом обосновании целесообразности их применения.

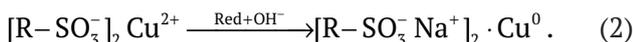
2. Экспериментальная часть

Для реализации поставленных задач были использованы нанокompозиты металл (Cu⁰) – сульфокатионообменник (Lewatit K2620). Определение содержания металлического компонента проводилось с помощью комплексонометрического титрования, размер частиц металла исследовался с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА), состав зерен – с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА). Была изучена динамика деоксигенации воды зернистыми слоями нанокompозитов.

Ионообменной матрицей для получения металлсодержащих НК служил сульфокатионообменник Lewatit K2620 (Германия), представляющий сильнокислотную макропористую смолу на основе шитого полистирола со сферической формой гранул, содержащую сульфокислоты [19]. Отличительным признаком является монопористость. Размер пор строго фиксирован (41 нм).

Высокая ионообменная емкость (1.86 мэкв/см³), оптимальный радиус зерна (0.028 см) способствуют осаждению наночастиц металла и проведению целевого процесса. Высокая степень сшивки в сочетании с компактной структурой гранулы обеспечивают химическую и механическую стабильность данного материала. Металлсодержащие наноконкомпозиты на основе Lewatit K2620 имеет значительную регулируемую емкость по металлу.

Процесс синтеза НК, содержащих дисперсную медь, возможно рассматривать как процесс ионообменного насыщения фиксированных групп полимера медью из раствора с последующим ее химическим восстановлением [7]. Особенностью синтеза в сравнении с [20] является получение НК в натриевой форме, чтобы обеспечить образование оксидных продуктов окисления меди кислородом в дальнейшем



Числом циклов обработки регулируется количество металлической меди в ионообменнике (от 1 до 10 и выше мэкв/см³).

Определены емкости по металлической меди, размер частиц меди, элементный состав НК. Емкость по металлу – основной параметр, определяющий количественное содержание металла в наноконкомпозите. С целью определения количества меди в НК переводили металл в растворимое состояние и далее анализировали его концентрацию в растворе.

Размер частиц диспергированного металла устанавливали методом рентгенофазового анализа и с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6380LV (Япония). Для рентгенографического анализа гранулы медьсодержащего наноконкомпозита (1 см³) помещали в металлическую кювету. В исследуемой области углов дифракции полимерная матрица не повышает фон рентгенограмм и собственных пиков не дает. Получение рентгенограмм проводили на дифрактометре Thermo ARL X-TRA (Швейцария) с MoK_α-излучением, в интервале углов 2θ = 15–40° методом сканирования по точкам с шагом 0.05° и временем накопления 3 секунды. В качестве эталона использовали медный порошок.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) является одним из более обширно применяемых для диагностики наноматериалов и наноструктур способов. СЭМ – метод анализа по-

верхностной структуры микрообъектов, базирующийся на принципе взаимодействия электронного пучка с веществом, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением (несколько нанометров), а также данных о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоев.

Установление элементного состава образца проводили с помощью энергодисперсионного анализа. Метод основывается на регистрации характеристического рентгеновского излучения, возбужденного пучком электронов. Образцами для проведения энергодисперсионного анализа служили срезы зерен, подготовленные для СЭМ. Регистрацию спектров осуществляли с помощью приставки сканирующего электронного микроскопа INCA Energy – 250 (Великобритания).

Для исследования динамики поглощения кислорода была сконструирована установка (рис. 1), состоящая из прямоточной колонки 1, заполненной слоем гранулированного наноконкомпозита 2, через которую пропускали воду с концентрацией кислорода, равновесной атмосферной. Это достигалось путем длительного предварительного и одновременного (во время опыта) азиривания воздухом слоя воды на входе. Скорость потока раствора молекулярного кислорода в дистиллированной воде регулировали расходомером 6.

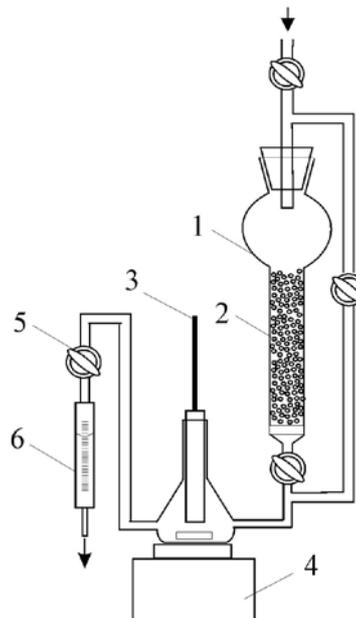


Рис. 1. Схема установки для исследования динамики поглощения кислорода слоем НК: 1 – колонка, 2 – зернистый слой, 3 – кислородомер, 4 – магнитная мешалка, 5 – регулируемый кран, 6 – расходомер воды

Концентрацию окислителя фиксировали анализатором кислорода АКПМ-01 (Россия), который был защищен металлической сеткой от внешних электромагнитных полей. Предел допускаемой погрешности анализатора в диапазоне концентраций 0–2000 мкг/л и 2–20 мг/л составляет $\pm(2.5+0.025 \cdot A)$ и $\pm 0.025 \cdot A$ соответственно, где A – показания кислородомера в выбранной единице измерения. Датчик кислородомера 3 герметично крепился к сосуду, вода в котором перемешивалась магнитной мешалкой 4, что позволяло рассматривать его как реактор идеального смешения. Отдельные элементы установки соединяли между собой полипропиленовыми шлангами, которые минимизировали пропускание кислорода внутрь системы. После обескислороживающей колонки был установлен фильтр смешанного действия (ФСД), улавливающий примесные частицы, которые могут быть вымыты при пропускании воды. Все опыты проводились при комнатной температуре и давлении, равном атмосферному.

Одновременно с регистрацией динамических выходных кривых поглощения кислорода проводился контроль pH и электропроводности отфильтрованной воды. Значение водородного показателя воды определяли с помощью иономера АНИОН-4100 (Россия). Водную пробу объемом 5 мкл для спектрального анализа отбирали микропипеткой. Значения электропроводности воды фиксировали кондуктометром Cond 7110 (Германия). Все растворы в работе приготовлены на дистиллированной воде, имеющей удельную электронную проводимость $5 \cdot 10^{-4}$ См/м при 20 °С.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Физико-химические свойства синтезированных нанокompозитов $Cu^0 \cdot Lewatit K2620$

Нанокompозиты $Cu^0 \cdot Lewatit K2620(Na^+)$ были получены с различным содержанием меди. Получили зависимость емкости НК по меди от количества циклов осаждения (рис. 2). Емкость линейно возрастает с увеличением числа посадок. Из линейной зависимости следует, что процесс осаждения металлической меди в поры НК не испытывает существенных препятствий на протяжении 10 циклов осаждения.

Достаточно маленькие размеры частиц, вычисленные по результатам РФА, позволяют сделать вывод о том, что найденные на микрофотографиях СЭМ глобулы представляют собой ассо-

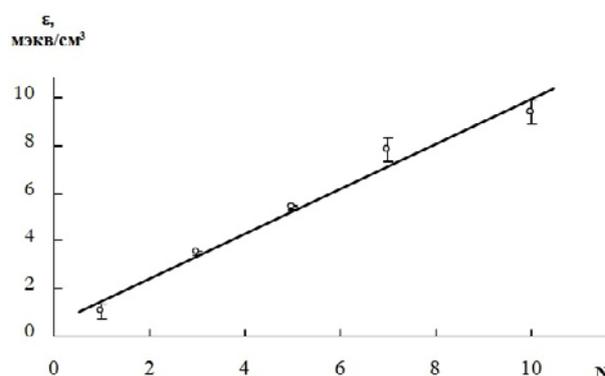


Рис. 2. Зависимость емкости ϵ нанокompозита $Cu^0 \cdot Lewatit K2620$ от количества N циклов осаждения

циаты размером 100–200 нм, состоящие из более мелких структур размером порядка 10–30 нм. По данным энергодисперсионного анализа обнаружено, что полученный НК с емкостью по меди 9.80 ± 0.01 мэkv/cm³ содержит ~18 мас. % меди с преимущественной локализацией в приповерхностных частях зерна (табл. 1).

Таким образом, были получены и охарактеризованы высокочемкие по металлическому компоненту нанокompозиты $Cu^0 \cdot Lewatit K2620(Na^+)$.

3.2. Химическая деоксигенация воды

Исследовался процесс химической деоксигенации воды. Эксперимент проводился в двух последовательно соединенных деоксигенаторах колоночного типа (рис. 1) в течение 150 ч. Размеры первого деоксигенатора определялись необходимостью зафиксировать изменяющиеся цифровые значения на датчике кислорода для регистрации данных во времени. Высота первой колонки составила $L = 42 \cdot 10^{-2}$ м, сечение $S = 1.2 \cdot 10^{-4}$ м², емкость НК составила $\epsilon_{Cu^0} = 6.68 \pm 0.08$ мэkv/cm³ при количестве циклов осаждения $N = 7$. Вода, насыщенная кислородом воздуха, подавалась в обескислороживающую

Таблица 1. Элементный состав нанокompозита $Cu^0 \cdot Lewatit K2620(Na^+)$ емкостью 9.80 ± 0.01 мэkv/cm³ в зависимости от радиального распределения по зерну R/R_0 , R_0 – радиус зерна

Элемент	Весовой %			Средний весовой %
	$R/R_0 = 0$	$R/R_0 = 0.5$	$R/R_0 = 1$	
Cu	5.13	13.97	34.09	17.73±16.79
C	38.06	35.57	37.87	37.17±1.57
O	17.55	14.46	11.69	14.63±3.32
Na	7.14	5.65	3.36	5.38±2.15
S	8.68	6.94	4.05	6.56±2.65

установку со скоростью $u = 0.33$ см/с, которая регулировалась с помощью насоса. Объемная скорость потока соответственно была $u = 0.40$ см³/с ($1.43 \cdot 10^{-3}$ м³/ч). Проходящая вода через первый деоксигенатор поступала во второй деоксигенатор, который доочищал воду на выходе. Общая высота данного фильтра составила $L = 28.5 \cdot 10^{-2}$ м, сечение фильтра $S = 6.83 \cdot 10^{-4}$ м², скорость протока воды $u = 0.058$ см/с, объемная скорость потока соответственно была $u = 0.40$ см³/с ($1.43 \cdot 10^{-3}$ м³/ч), емкость наноконкомпозита составила $\epsilon_{Cu^0} = 9.38 \pm 0.01$ мэкв/см³ при количестве циклов осаждения $N = 10$.

Полученные результаты представлены в табл. 2. Как видно, концентрация кислорода в воде на выходе из первого деоксигенатора существенно снижается от 4–6 мг/л до 0.1–0.3 мг/л и после второго фильтра достигает показаний прибора 0.00 мг/л при практически неизмен-

Таблица 2. Экспериментальные данные по восстановлению кислорода растворенного в воде на выходе из первого и второго деоксигенаторов с зернистыми слоями наноконкомпозита Cu⁰-Lewatit (Na⁺)

Время, ч	Концентрация O ₂ в воде на входе C ₀ , мг/л	Концентрация O ₂ в воде после первого слоя C ₁ , мг/л	Концентрация O ₂ в воде после второго слоя C ₂ , мг/л	pH воды на выходе	Электропроводность воды на выходе κ , мСм/см
0	4.22	3.22	4.60	6.9	1.9
5	4.66	0.08	0.12	7.1	2.2
10	4.70	0.08	0.06	7.7	2.3
15	4.70	0.17	0.00	7.6	1.7
20	4.82	0.08	0.00	7.4	1.8
30	4.88	0.30	0.01	7.0	2.2
40	4.78	0.09	0.03	7.4	1.9
50	4.68	0.19	0.08	7.1	1.7
60	4.80	0.34	0.03	6.8	1.7
70	5.19	0.23	0.03	6.7	1.8
80	5.43	0.43	0.00	7.0	2.0
90	5.53	0.17	0.01	7.1	2.1
100	5.55	0.05	0.03	6.9	2.0
110	5.31	0.47	0.00	7.1	2.5
120	5.76	0.09	0.00	7.3	2.3
130	5.77	0.67	0.00	7.2	2.2
140	5.80	0.66	0.00	7.0	2.0
150	5.75	0.51	0.00	7.1	2.1

ных значениях pH и электропроводности воды. Колебания концентрации (рис. 3) обусловлены, скорее всего, периодическими остановками эксперимента и связанного с этим подсосом кислорода через соединительные шланги. Количество поглощенного кислорода закономерно увеличивается со временем в обоих деоксигенаторах.

С помощью программного продукта (Mathcad), в основу которого положена математическая модель внешней, внутренней диффузии и стадийной реакции окисления [21], был проведен теоретический анализ динамики поглощения кислорода на первом и втором деоксигенаторах. В табл. 3 представлены задаваемые данные для расчета. На рис. 4 приведена теоретическая зависимость относительной концентрации кислорода в воде на выходе из 1-го деоксигенатора, которая показывает через какое время эксперимента концентрация кислорода снизится от $C_0 = 5.0$ мг/л до $C_1 = 0.3$ мг/л и достигнет $C_{lim} = C_1/C_0 = 0.06$. Срок службы первого деокси-

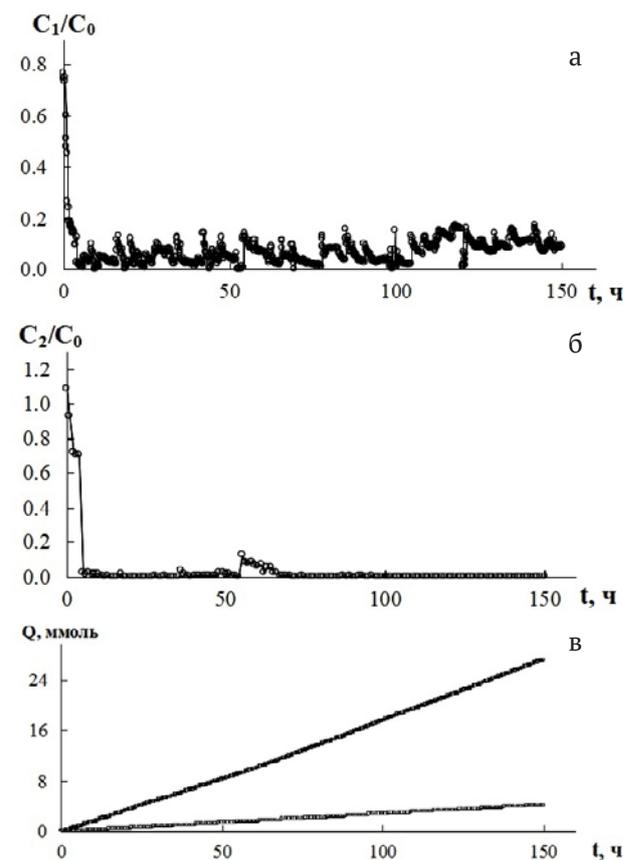


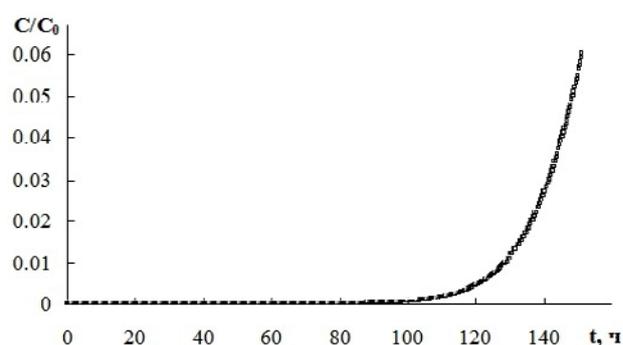
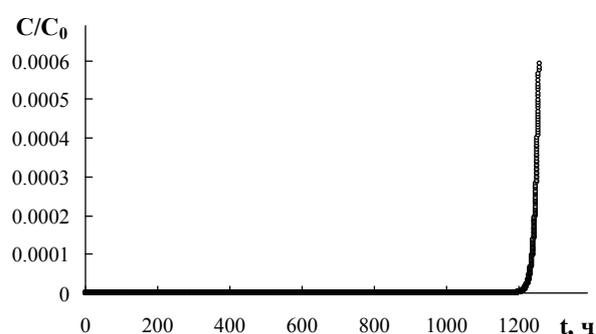
Рис. 3. Кинетические зависимости относительной концентрации кислорода на выходе после первого деоксигенатора C_1/C_0 (а), после второго деоксигенатора C_2/C_0 (б), количество Q (в) поглощенного кислорода из воды после первого (1) и второго (2) деоксигенаторов

Таблица 3. Технологические характеристики установки для деоксигенации воды

Химический деоксигенатор № 1	
1. Высота зернистого слоя L , м	0.42
2. Площадь сечения слоя S , м ²	$1.2 \cdot 10^{-4}$
3. Радиус зерен наноконпозита R_0 , м	$2.8 \cdot 10^{-4}$
4. Объем загрузки наноконпозита в одну колонку, м ³	$50.4 \cdot 10^{-6}$
5. Коэффициент наполнения колонки зернами, χ	0.70
6. Ионообменная емкость НК по водороду на насыпной объем, мэкв/см ³	1.86
7. Емкость ϵ_{Cu} по меди на насыпной объем, мэкв/см ³ (моль/л)	6.68 ± 0.08 (1.67)
8. Скорость потока воды л/ч (см/с)	1.43 (0.33)
9. Концентрация кислорода в воде на входе в первый деоксигенатор C_0 , мг/л (моль/л)	5.01 ± 0.39 ($1.56 \cdot 10^{-4}$)
10. Концентрация кислорода в воде на выходе из первого деоксигенатора $C(L)$, мг/л (моль/л)	0.30 ($0.9 \cdot 10^{-5}$)
11. Срок службы деоксигенатора, теоретически рассчитан, ч	126
Химический деоксигенатор № 2	
1. Высота зернистого слоя L , м	0.285
2. Площадь сечения слоя S , м ²	$6.83 \cdot 10^{-4}$
3. Радиус зерен наноконпозита R_0 , м	$2.8 \cdot 10^{-4}$
4. Объем загрузки наноконпозита, м ³	$198 \cdot 10^{-6}$
5. Коэффициент наполнения колонки зернами, χ	0.70
6. Ионообменная емкость НК по водороду на насыпной объем, мэкв/см ³	1.86
7. Скорость потока воды л/ч (см/с)	1.43 (0.058)
8. Емкость ϵ_{Cu} по меди на насыпной объем, мэкв/см ³ (моль/л)	9.38 ± 0.01 (2.37)
9. Концентрация кислорода в воде на входе в химический блок C_0 , мг/л (моль/л)	5.01 ± 0.39 ($1.56 \cdot 10^{-4}$)
10. Концентрация кислорода в воде на выходе из химического блока $C(L)$, мг/л (моль/л)	0.003 ($0.9 \cdot 10^{-7}$)
11. Срок службы фильтра, теоретически рассчитан, ч	1258

генатора составляет 152 ч, что согласуется с экспериментом и позволяет проводить теоретические оценки более продолжительного жизненного цикла наноконпозита во 2-м деоксигенаторе.

На рис. 5 приведена теоретическая зависимость относительной концентрации кислорода в воде на выходе из второго деоксигенатора, которая показывает через какое время эксперимента концентрация кислорода изменится от $C_0 = 5.0$ мг/л до $C_2 = 0.003$ мг/л и достигнет $C_{lim} = C_2/C_0 = 0.0006$. Поскольку время работы первого деоксигенатора относительно невелико, то после 152 ч в действии остается только второй деокси-


Рис. 4. Теоретическая зависимость от времени относительной концентрации C/C_0 растворенного в воде кислорода на выходе из 1-го деоксигенатора

Рис. 5. Теоретическая зависимость от времени относительной концентрации C/C_0 растворенного в воде кислорода на выходе из 2-го деоксигенатора

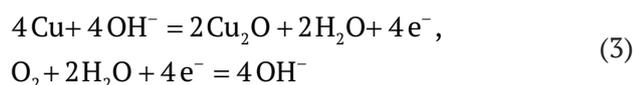
генатор. Однако за счет разных параметров колонки, скорости потока воды, а также большей емкости НК по меди второй деоксигенатор дает низкую концентрацию кислорода (до 0.003 мг/л) в течение значительного срока действия (1258 ч).

Основной достигнутый результат (табл. 4) говорит о том, что первый деоксигенатор обескислороживает воду в течение 152 ч на 94 %. Затем концентрация в нем будет нарастать и скоро достигнет исходной, т. е. первый деоксигенатор перестанет обескислороживать воду, и вся нагрузка ляжет на второй деоксигенатор, длительность работы которого составит ~1260 ч и может быть отрегулирована размерами колонки соизмеримо износу всех фильтров очистительной системы. Степень обескислороживания составит 99.99 %, остаточный кислород 0.003 мг/л.

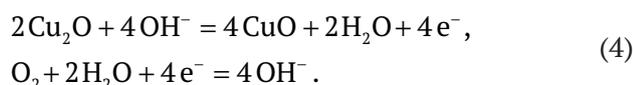
Медь – ионообменный наноконпозит использовался в натриевой ионной форме, в которой процесс поглощения кислорода происходит до твердофазных оксидов одно- и двухвалентной меди, что отчетливо фиксируется на срезах зерен НК. Процессы происходят по последовательным маршрутам без участия противоионов натрия

Таблица 4. Результаты лабораторных испытаний деоксигенаторов

Деоксигенатор	Концентрация O ₂ на входе C ₀ , мг/л	Концентрация O ₂ на выходе C, мг/л	C/C ₀	Время эксперимента t _{эксп} , ч	Теоретически рассчитанное время непрерывной работы t, ч	$\frac{C_0 - C}{C_0}, \%$
1	5.01±0.39	0.30	0.06	150	152	94.01
2	5.01±0.39	0.003	0.0006	150	1258	99.99



и



Общая схема



показывает путь химической деоксигенации воды за счет окисления наночастиц меди, осажденных в поры ионообменной матрицы в натриевой форме.

Таким образом, глубокое удаление коррозионно активного растворенного кислорода обеспечивает соответствие воды гигиеническим требованиям (Приложение 1). Вопрос об экономической эффективности жизненного цикла нового нанокompозитного материала рассмотрен в Приложении 2.

Приложение 1

Гигиенический аспект

Качество питьевой воды – фактор окружающей среды, во многом определяющий здоровье и уровень жизни населения. Повышение качества питьевой воды является приоритетом, обозначенным Указом Президента Российской Федерации «О национальных целях и стратегических задачах Российской Федерации на период до 2024 г.». В рамках реализации федерального проекта «Чистая вода» Роспотребнадзором в 2019 г. разработаны и утверждены Методические рекомендации МР 2.1.4.0143-19 «Методика по оценке повышения качества питьевой воды, подаваемой системами централизованного водоснабжения».

Согласно данным докладов [22, 23] о состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Российской Федерации и, в частности, на примере Воронежской области, отмечена положительная динамика качества воды из источников централизованного водоснабжения и распределительных сетей.

Удельный вес источников централизованного питьевого водоснабжения на территории России, не соответствующих санитарно-эпидемиологическим требованиям, снизился в 2019 г. по сравнению с 2012 г. (темп прироста – 5.27 %) и составил 14.93 %. В Воронежской области все источники централизованного питьевого водоснабжения соответствовали санитарно-эпидемиологи-

ческим требованиям в 2019 г. Доля населения России и Воронежской области, обеспеченного качественной питьевой водой из систем централизованного водоснабжения, составила 85.5 и 88.3 % соответственно.

Согласно данным по состоянию воды из источников централизованного водоснабжения на территории России [22], удельный вес проб воды, не соответствующих требованиям по санитарно-химическим показателям, снизился в течение 2012–2019 гг. с 28.63 до 25.71 % (на 2.92 %), по микробиологическим – с 5.47 до 4.12 % (на 1.35 %). Доля проб воды из распределительной сети, не отвечающих нормативам по санитарно-химическим показателям, уменьшилась с 16.68 до 12.38 % (на 4.3 %), по микробиологическим – с 4.45 до 2.68 % (на 1.77 %).

В рамках реализации федерального проекта «Чистая вода» на территории Воронежской области действует государственная программа «Обеспечение качественными жилищно-коммунальными услугами населения Воронежской области» (на период до 2025 г.). Вода, подаваемая населению для питьевых нужд, должна отвечать гигиеническим требованиям, которые сформулированы в Санитарных правилах и нормах «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» (СанПиН 2.1.4.1074-01), введенных с 26.09.2001 г. Из анализа данных о качестве питьевой воды из источников централизованного водоснабжения на территории Воронежской области [23] следует положительная динамика: доля проб воды, не отвечающих гигиеническим требованиям по санитарно-химическим показателям, снизилась с 44.4 до 36.0 %, по микробиологическим показателям – с 2.0 до 1.6 % за период 2012–2020 гг. В распределительной сети централизованного водоснабжения области удельный вес проб питьевой воды, не отвечающим гигиеническим нормативам по санитарно-химическим показателям, снизился с 28.0 до 12.7 %, по микробиологическим показателям – с 1.7 до 0.8 %.

Несмотря на положительную динамику, в Воронежской области имеет место вода низкого качества вследствие факторов как природного характера (повышенное содержание железа, марганца, бора, солей жесткости), так и техногенного (антропогенное загрязнение подземных вод; высокая изношенность водопроводных сетей). Для решения этой проблемы нужно применять экологически ориентированные методы хозяйствования; техническое совершенствование, ремонт и замену очистных сооружений, разводящей сети и, наконец, внедрять более совершенные инновационные методы водоподготовки, в частности, использовать нанокompозитные металл – полимерные материалы для глубокого обескислороживания воды. Последнее весьма актуально, поскольку растворенный кислород, содержащийся в

воде, является примесным конкурирующим и коррозионным агентом, который выводит из строя оборудование и трубопроводы, наносит металлам и сплавам существенный ущерб и снижает качество воды, подаваемой населению [24, 25]. В результате в питьевой воде появляются тяжелые металлы, такие как железо, цинк, медь и другие, обладающие токсическим влиянием на организм человека. Железо и марганец, обнаруживаемые в повышенных концентрациях в питьевой воде, вызывают аллергические реакции, болезни кожи и подкожной клетчатки, увеличивают риск развития болезней крови. Кроме того, нежелательным является присутствие молекулярного кислорода в воде, предназначенной для изготовления лекарственных форм препаратов.

Достигнутый в настоящем исследовании результат глубокой деоксигенации воды с помощью инновационной технологии на основе современных металл - ионообменных нанокompозитов служит решением данных проблем.

Приложение 2

Экономическая эффективность жизненного цикла нового нанокompозитного материала
Для расчета экономической эффективности нового

нанокompозитного материала был использован SWOT-анализ как анализ бизнеса в контексте рыночного окружения. Он заключается в исследовании сильных и слабых сторон бизнеса, кроме того, он определяет возможности успешного функционирования организации в сложившихся и прогнозируемых условиях рынка [26].

Проведя анализ сильных и слабых сторон (табл. 5 и 6), можно сделать вывод, что главными конкурентными преимуществами являются:

- высокая кислородоёмкость;
- низкое остаточное содержание кислорода (3 мкг/л);
- простота эксплуатации фильтра.

Также необходимо создание таких благоприятных условий, которые позволили бы больше развивать инновационный проект и повышать его конкурентоспособность. Необходимо справиться с такой угрозой, как отсутствие инвесторов (представить проект так, чтобы он заинтересовал потенциальных потребителей).

В начале освоения выпуска новых изделий производственный процесс характеризуется высокими затратами трудовых, материальных и иных ресурсов. По мере нарастания количества выпускаемых изделий стабилизируется технологический процесс, устраняются технологические и прочие недоработки, налаживаются про-

Таблица 5. Потребительские преимущества разработки по сравнению с аналогами

Свойство	Ловушки для удаления кислорода из хроматографических колонок (Cheminst) [27]	Катализаторы, содержащие палладий (Lanxess) [28]	Предлагаемый нанокompозит, содержащий медь
Использование дополнительных реагентов	Нет	Требуется постоянная подача водорода	Нет
Область применения	Только для хроматографии	Широкий спектр применения	Широкий спектр применения
Регенерация	Не регенерируются	Не требуется	Регенерация требуется только после отработки всего фильтра
Глубина обескислороживания	1 (мкг/л)	< 20 (мкг/л)	3 (мкг/л)
Срок использования без регенерации	–	5 лет	5 лет

Таблица 6. Стратегическое планирование (SWOT-анализ)

Сильные и слабые стороны	Возможности и угрозы
<p>Сильные стороны:</p> <ul style="list-style-type: none"> – разработан материал, который можно использовать для фильтров обескислороживания воды; – кислород удаляется при помощи сорбентов; – высокая глубина очистки, чистота продукта, простота; – высокая кислородоёмкость; – высокий срок службы (5 лет); – простота регенерации фильтра; – высокие мотивации в быстром достижении коммерческого успеха; – применение во многих областях. <p>Слабые стороны:</p> <ul style="list-style-type: none"> – необходимость регенерации сорбента; – отсутствие средств для продвижения. 	<p>Возможности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – способен глубоко обескислороживать воду без драгоценных металлов и чистого водорода; – под слоем воды способен сохранять свои свойства и характеристики несколько лет; – создание благоприятных условий для развития инновационного проекта; – повышение конкурентоспособности. <p>Угрозы:</p> <ul style="list-style-type: none"> – финансовая нестабильность (возможные изменения в налогообложении, инфляция); – отсутствие инвесторов; – негибкое реагирование на рыночную ситуацию; – невосприимчивость к инновациям.

изводственные связи. В этот период активно проводятся различные технические и организационные мероприятия, которые снижают дестабилизирующее влияние факторов процесса освоения выпуска новых изделий. В результате устанавливаются технически необходимые величины потребления ресурсов, затраты постепенно снижаются и достигают необходимой величины на уровне технически обоснованных норм.

Рассчитаем стоимость материала (табл. 7). В месяц лаборатория сможет произвести 200 литров создаваемого материала. Следовательно, за год – 2400 литров. Также в стоимость входит контроль свойств получаемых продуктов и кондиционирование (подготовка ионообменной основы для внедрения в неё металла).

Контроль свойств предполагает проведение следующих анализов:

- анализ на количество меди в образце; требуется провести его 3 раза, т. е. общая стоимость увеличивается на 900 руб.;

- анализ на кислотность; его проводят 12 раз, т. е. общая стоимость увеличится на 600 руб.;

- анализ на ионы меди; один анализ стоит 50 руб.; его проводят 12 раз, т. е. это составляет 600 руб.

Реактивы и работа по кондиционированию исходного материала для синтеза наполнителя оценивается в 550 руб. Для производства материала необходимо оборудование – колонки, которые изготавливаются только на заказ. Они могут быть сделаны из прозрачного пластика или из стекла. Необходимы 2 колонки. Стоимость одной колонки 9 000 руб. Срок полезного использования 5 лет.

В месяц оборудование способно производить 200 литров. При линейном способе начисление амортизации производится равными долями в течение всего срока полезного использования основных фондов. Норма амортизации ($H_{ам}$) рассчитывается в процентах к первоначальной (восстановительной) стоимости имущества [29]:

$$H_{ам} = (1/n) \cdot 100 \%, \tag{6}$$

где n – срок полезного использования имущества (месяцев или лет).

Норма амортизации: $1/(5*12) * 100\% = 1.66666 \%/мес.$

Стоимость двух колонок составляет $2*9000 = 18000$ руб.

Месячная амортизация: $18000*1.66666 \%/100\% = 300$ руб./мес.

Сумма за год амортизации: $300*12 = 3600$ руб./год.

Линейный способ:

- на конец 1-го года: $18000 - 3600 = 14400$ руб.;

- на конец 2-го года: $14400 - 3600 = 10800$ руб.;

- на конец 3-го года: $10800 - 3600 = 7200$ руб.;

- на конец 4-го года: $7200 - 3600 = 3600$ руб.;

- на конец 5-го года: $3600 - 3600 = 0$.

Также нужно арендовать помещение. Стоимость 1 м^2 400 руб. Нужно помещение 20 кв. метров. Следовательно, $400*20 = 8000$ руб. [30]. Потребуется 2 рабочих. Заработная плата одного рабочего 20000 рублей в месяц.

Отчисления на социальные нужды включают [31]):

- отчисления в Фонд социального страхования (2.9 %) – 1160 руб.;

- отчисления в Пенсионный Фонд (22 %) – 8800 руб.;

- отчисления в Фонды обязательного медицинского страхования (5.1%) – 2040 руб.

Итого отчисления на единый социальный налог (ЕСН) в сумме составляют 11000 руб. Таким образом, заработная плата производственных рабочих составляет 51000 рублей (табл. 8).

На продукцию производственно-технического назначения, реализованную населению, применяется надбавка не более 25 % ($12403*25/100 = 3101$ руб.). Таким образом, цена материала за 1 литр будет 15504 руб.

Для того чтобы продавать наполнители, необходимо зарегистрировать малое предприятие в форме ИП. Стоить это будет 3500 руб. Первая партия будет пробной. Возможные риски при реализации проекта – неполадки оборудования, финансовый кризис, недостаток финансирования. Потенциальные потребители – компании, производящие оборудование для водоподготовки и очистки сточных вод: «ГИДРОТЕХ», «Байер», «Среminst», «Национальные водные ресурсы», «Контур-Аква» и другие.

Необходимо посчитать минимальный объём производства, при котором расходы будут компенсированы доходами, а при производстве и реализации каждой последующей единицы продукции предприятие начинает получать прибыль. Поэтому нужно узнать точку безубыточности.

В месяц будет производиться 200 литров.

Постоянные затраты:

- амортизация (300 руб.);

- аренда помещения (8000 руб.);

- заработная плата (51000 руб.);

- НДС (396400 руб.);

Таблица 7. Стоимость реактивов для 1 литра НК

Реактив	Цена + НДС (20%), руб./кг	Место закупки	Требуемое количество, кг	Стоимость товара + таможенные пошлины (25 %), руб.
Катионит Lewatit K-2620	490	«Lanxess»	1	610
Катионит КУ-2*8	144	«Вектон»	0.5	79
Анионит АВ-17-8	336	«Вектон»	0.5	185
Серная кислота, ХЧ	94	«Вектон»	1	113
Натрия гидроокись, ХЧ	180	«Вектон»	1,25	248
Сульфат меди пятиводный, Ч	580	«Вектон»	4	2552
Дитионит натрия, Германия	852	«Вектон».	3	2811
Итого				6596

Таблица 8. Полная себестоимость продукции за 1 литр НК

Наименование элементов затрат	Цена в руб.
Амортизация	1.5
Материальные расходы	6596
Заработная плата производственных рабочих с начислениями	255
Прочие расходы	
Аренда помещения	40
Контроль свойств	2100
Кондиционирование	550
Итого	9541
НДС 20%	1982
Комиссионные 10%	954
Итого	12477

– комиссионные (190800 руб.).

Поэтому планируемые постоянные затраты составят 646500 рублей в месяц.

Переменные затраты:

– сырьё и материалы (6596 руб.);

– контроль свойств (2100 руб.);

– кондиционирование (550 руб.).

Поэтому планируемые переменные затраты составят 9246 рублей за 1 литр (следовательно, в месяц 1849200 руб.).

Точка безубыточности в денежном выражении – это минимальная величина дохода, при которой полностью окупаются все издержки [32]:

$$BEP = \frac{З_{пост}}{(В - З_{пер})} * В, \tag{7}$$

где BEP – точка безубыточности; З_{пост} – величина постоянных издержек в месяц; З_{пер} – величина переменных издержек в месяц; В – выручка от реализации:

$$BEP = \frac{646500}{(3100800 - 1849200)} * 3100800 = \frac{646500}{1251600} * 3100800 = 1601683 \text{ руб.}$$

Это минимальная величина дохода, при которой полностью окупаются все издержки.

Точка безубыточности в единицах продукции:

$$BEP = \frac{TFC}{P - VC}, \tag{8}$$

где TFC – величина постоянных издержек; VC – величина переменных издержек на единицу продукции; P – стоимость единицы продукции.

$$BEP = \frac{646500}{15504 - 9246} = \frac{646500}{6258} = 103 \text{ литра.}$$

Это минимальное количество продукции, при котором доход от реализации этой продукции полностью перекроет все издержки на её производство (рис. 6).

Точка безубыточности достигается уже при 103 л продукции и объёме реализации 1601683 рубля.

Рассчитаем планируемый объём продаж продукции

Стоимость, руб

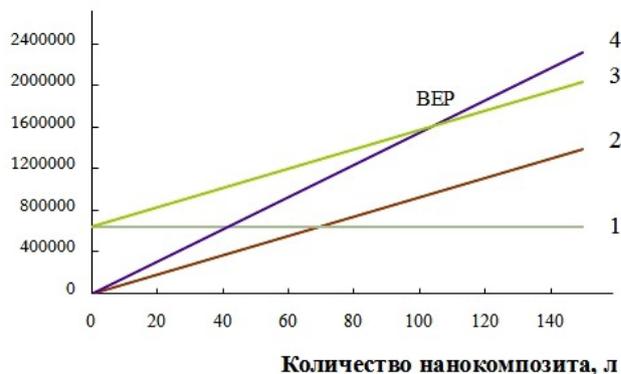


Рис. 6. Зависимость стоимости от количества нанокompозита. 1 – постоянные затраты, 2 – переменные затраты, 3 – общие затраты, 4 – доход, BEP – точка безубыточности

и прибыль за месяц:

Цена × Объём = Переменные затраты на единицу продукции × Объём + Постоянные затраты + Прибыль:

$$15504 * 200 = 9246 * 200 + 646500 + \text{Прибыль}$$

$$3100800 = 1849200 + 646500 + \text{Прибыль}$$

$$\text{Прибыль} = 605500 \text{ руб. в месяц.}$$

$$\text{Планируемый объём продаж} = 3100800 \text{ руб.}$$

Срок окупаемости = Инвестиции / (Годовая чистая прибыль + Годовая амортизация) = 14539200 / (605500 * 12 + 3600) = 2 года, т. е. имеет относительно малую продолжительность.

Необходимо учитывать, что отработанный нанокompозит можно регенерировать и вновь ввести в производство.

4. Выводы

Посредством ионообменного насыщения и химического осаждения получены новые медь-ионообменные нанокompозиты в натриевой ионной форме, характеризующиеся узким диапазоном размеров базовых частиц металла и способные восстанавливать растворенный в воде кислород с образованием твердофазных продуктов окисления. Циклический процесс ионообменного насыщения – химического осаждения приводит к линейной зависимости емкости по меди от числа циклов и позволяет получить высокочастотные образцы.

Получены экспериментальные данные по динамике поглощения кислорода зернистыми слоями нанокompозитов колоночного типа. Установлено соответствие экспериментальных выходных кривых с теоретически рассчитанными по предложенной нами ранее математической модели динамики, в основу которой положены

внешняя, внутренняя диффузия и последовательная химической реакции окисления. Эксперимент и расчет показывают достижимость глубокого уровня деоксигенации воды при практически неизменных значениях pH и электропроводности. Остаточный кислород может быть регулируемым и не превышать 3 мкг/л.

Дано гигиеническое и экономическое обоснование целесообразности применения полученных нанокompозитов. Глубокая химическая деоксигенация воды с помощью медь - ионообменных нанокompозитов в натриевой форме позволяет решить вопрос о коррозионной стойкости металлов, обеспечив соответствие воды гигиеническим требованиям в широком масштабе.

Конкурентным преимуществом рассматриваемой системы деоксигенации воды по сравнению с известными является отказ от использования драгоценных металлов-катализаторов (палладия, платины), чистого водорода и сложных конструктивных решений. Предложенная новая нанокompозитная установка по деоксигенации воды отличается простотой использования и может быть встроена в систему фильтров для очистки воды. Точка безубыточности достигается уже при производстве ~100 л нанокompозита и объеме реализации ~1 600 000 рублей, свыше которой может быть получена прибыль. Срок окупаемости при инвестициях в ~15 000 000 рублей достаточно мал и не превышает 2-х лет.

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. Кравченко Т. А. Поверхностная окислительно-восстановительная реакция в сорбционных процессах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 1999;1(1): 10–20. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26781449>
2. Zagorodni A. A. Electroseparation with ion exchange materials. In: *Ion exchange materials*. Amsterdam: Elsevier; 2007. pp. 351–376. <https://doi.org/10.1016/b978-008044552-6/50018-6>
3. Kravchenko T. A., Polyanskiy L. N., Krysanov V. A., Zelensky E. S., Kalinichev A. I., Hoell W. H. Chemical precipitation of copper from copper-zink solutions

onto selective sorbents. *Hydrometallurgy*. 2009;95(1-2): 141–144. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.027>

4. Kravchenko T. A., Chayka M. Yu., Konev D. V., Polyanskiy L. N., Krysanov V. A. The influence of the ion-exchange groups nature and the degree of chemical activation by silver on the process of copper electrodeposition into the ion exchanger. *Electrochimica Acta*. 2007;53(2): 330–336. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.003>

5. Zolotukhina E. V., Kravchenko T. A. Synthesis and kinetics of growth of metal nanoparticles inside ion-exchange polymers. *Electrochimica Acta*. 2011;56(10): 3597–3604. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.019>

6. Kravchenko T. A., Aristov I. V. Kinetics and dynamics of redox sorption. In: *Ion Exchange. Highlights of Russian Science*. D. Muraviev, V. Gorshkov, A. Warshawsky (eds.). New York-Basel: M. Dekker; 2000. pp. 691–764. <https://doi.org/10.1201/9780203908341.ch11>

7. Кравченко Т. А., Полянский Л. Н., Калинин А. И., Конев Д. В. *Нанокompозиты металл-ионообменник*. М.: Наука; 2009. 391 с.

8. Кравченко Т. А., Золотухина Е. В., Чайка М. Ю., Ярославцев А. Б. *Электрохимия нанокompозитов металл-ионообменник*. М.: Наука; 2013. 365 с.

9. Kravchenko T. A., Khorolskaya S. V., Polyanskiy L. N., Kipriyanova E. S. Investigation of the mass transfer process in metal-ion-exchanger nanocomposites. In: *Nanocomposites: synthesis, characterization and application*. X. Wang (ed.). N.Y.: Nova Science Publishers; 2013. pp. 329–348.

10. Sakardina E. A., Kravchenko T. A., Zolotukhina E. V., Vorotyntsev M. A. Silver/ion exchanger nanocomposites as low-temperature redox-catalysts for methanal oxidation. *Electrochimica Acta*. 2015;179: 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.227>

11. Dorfner K. *Ion exchangers*. Berlin and New-York: Walter de Gruyter; 1991. 1494 p. <https://doi.org/10.1515/9783110862430>

12. Волков В. В., Кравченко Т. А., Ролдугин В. И. Наночастицы металлов в полимерных каталитических мембранах и ионообменных системах для глубокой очистки воды от молекулярного кислорода. *Успехи химии*. 2013;82(5): 465–482. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=19084798>

13. Lebedeva V. I., Petrova I. V., Volkov V. V., Tershchenko G. F., Shkol'nikov E. I., Plyasova L. M., Kochubey D. I., Vaart R. Van Der, Soest-Verecammen E. L. J. Van, Gryaznov V. M. Porous Pd-containing polypropylene membranes for catalytic water deoxygenation. *Kinetics and Catalysis*. 2006;47(6): 867–872. <https://doi.org/10.1134/S0023158406060097>

14. Кирпиков Д. А., Пыхтеев О. Ю., Харитонов

- ва Е. Ю., Цапко Ю. В., Чистяков И. В., Гурский В. С. *Устройство для электрохимической деоксигенации высококачественной воды. Описание изобретения к патенту*. Заявка: 2012114642/05, 12.04.2012. Опубл.: 10.10.2013. Бюл. № 28.
15. Яснев И. М., Гурский В. С., Домбровский А. П., Вишнякова Н. Б. Устройство деоксигенации воды высокой чистоты УД ВВЧ-500. *Технологии обеспечения жизненного цикла*. 2017;(2): 71–75. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29847926>
16. Selvaraju T., Ramaraj R. Nanostructured copper particles-incorporated Nafion-modified electrode for oxygen reduction. *Pramana*. 2005;65(4): 713–722. <https://doi.org/10.1007/bf03010459>
17. Du C., Gao X., Chen W. Recent developments in copper-based, non-noble metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Chinese Journal of Catalysis*. 2016;37: 1049–1061. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61059-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61059-2)
18. Вольф И. В., Романов А. В. Глубокое обессоривание и обескислороживание воды с помощью ионитов и железогидрозакаисного электроноино-обменника. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006;6(6): 1318–1326.
19. Информация о продукте Lewatit K 2620. Режим доступа: <https://lanxess.com/en/Products-and-Solutions/Products/1/LEWATIT--K-2620>
20. Крысанов В. А., Плотникова Н. В., Кравченко Т. А. *Наноструктурный композит для глубокого удаления кислорода из воды. Патент на полезную модель RU 172 363 U1*. Заявка 2016402416 от 12.10.2016. Опубл. 05.07.2017. Бюл. № 19.
21. Кравченко Т. А., Конев Д. В., Вахнин Д. Д., Чумакова А. В. Электродинамическая модель редокс-сорбции кислорода металлсодержащими нанокompозитами. *Российские нанотехнологии*. 2019;14(11-12): 15–22. <https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-11-12-15-22>
22. *О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Российской Федерации в 2019 году: Государственный доклад*. М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека; 2020. 299 с.
23. Доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Воронежской области в 2020 году». Воронеж: Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Воронежской области; 2021. 193 с.
24. Муравьев А. Г. *Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами*. СПб.: «Крисмас+»; 2009. 248 с.
25. Беликов С. Е. *Справочник для профессионалов. Водоподготовка*. М.: Аква-Терм; 2007. 240 с.
26. Азоев Г. Л. *Конкуренция: анализ, стратегия и практика*. М.: Центр Экономики и маркетинга; 2012. 257 с.
27. Официальный сайт компании «Cheminst». Режим доступа: <https://www.cheminst.ru>
28. Официальный сайт компании «Lanxess». Режим доступа: <https://lanxess.com/en/Products-and-Solutions/Products/1/LEWATIT--K-3433>
29. Трещевский Ю. И., Вертаковой Ю. В., Пидоймо Л. П. *Экономика и организация производства: учебник*. М.: ИНФРА-М; 2014. 381 с.
30. Официальный сайт агентства недвижимости «Трансферт». Режим доступа: <https://transfert-vrn.ru>
31. Налоговый кодекс Российской Федерации (часть вторая) от 05.08.2000 N 117-ФЗ (ред. от 20.04.2021) (с изм. и доп., вступ. в силу с 20.05.2021). Статья 425. Тарифы страховых взносов.
32. Васина А. А. *Дойти до точки... безубыточности*. Электронная статья. 2008. Режим доступа: https://www.cfin.ru/finanalysis/math/break_even_point.shtml

Информация об авторах

Фертикова Татьяна Евгеньевна, к. м. н., доцент кафедры общей гигиены, Воронежский государственный медицинский университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tefertikova@vrngmu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4370-9197>.

Фертиков Сергей Вадимович, студент кафедры экономики и управления организациями, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: fertikov.sersei@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0382-8236>.

Исаева Екатерина Михайловна, к. э. н., доцент кафедры экономики и управления организациями, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ek-isaeva@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0428-037>.

Крысанов Вячеслав Александрович, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: krysanov@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6580-1939>.

Кравченко Тамара Александровна, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: krav2809837@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9214-7357>.

Поступила в редакцию 06.08.2021; одобрена после рецензирования 22.09.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.956

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3683>

Экспериментальное исследование и математическое моделирование автоколебательных процессов на межфазной границе электрод – магнитная жидкость в электрическом поле

В. С. Чеканов¹✉, Е. В. Кириллова², А. В. Коваленко³, Е. Н. Дискаева⁴

¹Северо-Кавказский федеральный университет,
ул. Пушкина, 1, Ставрополь 355017, Российская Федерация

²Университет Прикладных Наук Рейн-Майн
Kurt-Schumacher-Ring, 18, Висбаден 65197, Германия

³Кубанский государственный университет,
ул. Ставропольская, 149, Краснодар 350040, Российская Федерация

⁴МИРЭА-Российский технологический университет,
пр. Кулакова, 8, Ставрополь 355000, Российская Федерация

Аннотация

В статье описана математическая модель автоколебаний в виде краевой задачи для нелинейной системы уравнений в частных производных, получено численное решение и показана адекватность модели путем сравнения с экспериментом. В модели использовалась классическая система дифференциальных уравнений материального баланса, Нернста-Планка и Пуассона без упрощений и подгоночных параметров. Целью статьи было исследование параметров автоколебаний концентрации в слое частиц дисперсной фазы магнитной жидкости на границе с электродом в электрическом поле на основе разработанной математической модели и ее обоснование с точки зрения физического механизма.

В результате численных экспериментов было определено критическое значение скачка потенциала, при котором начинаются автоколебания, найдено время установления периода колебаний и другие характеристики процесса. Разработан программный продукт «AutoWave01» с интуитивно понятным пользовательским интерфейсом и расширенным функционалом, предназначенный для изучения автоколебаний в тонком слое магнитного коллоида.

Ключевые слова: магнитная жидкость, межфазная граница, приэлектродный слой, электрическое поле, автоколебания, математическая модель

Благодарности: исследование выполнено в рамках работы Международной лаборатории компьютерного и математического моделирования нелинейных процессов «Computer and mathematical modeling of nonlinear processes».

Для цитирования: Чеканов В. С., Кириллова Е. В., Коваленко А. В., Дискаева Е. Н. Экспериментальное исследование и математическое моделирование автоколебательных процессов на межфазной границе электрод - магнитная жидкость в электрическом поле. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 626–636. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3683>

For citation: Chekanov V. S., Kirillova E. V., Kovalenko A. V., Diskaeva E. N. Experimental study and mathematical modelling of self-oscillation at the electrode-magnetic fluid interface in an electric field. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021; 23 (4): 626–636. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3683>

✉ Чеканов Владимир Сергеевич, e-mail: oranjejam@mail.ru

© Чеканов В. С., Кириллова Е. В., Коваленко А. В., Дискаева Е. Н., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Коллоидные растворы магнитных композиционных материалов, которые впоследствии получили название «магнитные жидкости (magnetic fluids)» были синтезированы в 60-е годы XX века и до сих пор привлекают внимание как экспериментаторов, так и теоретиков [1, 2].

Магнитные жидкости (МЖ) представляют собой ультрадисперсные устойчивые коллоиды ферро- или ферромагнитных однодоменных частиц, диспергированных в различных жидкостях и совершающих интенсивное броуновское движение. В качестве дисперсной фазы используют малые частицы таких металлов, как железо, кобальт, никель, гадолиний, их разнообразные ферриты, ферромагнитные окислы. Для предотвращения коагуляции коллоидного раствора, которая была бы неизбежной вследствие магнитного диполь-дипольного и ван-дер-ваальсовского взаимодействий, и последующего укрупнения частиц в качестве стабилизаторов применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Адсорбируясь на поверхности микрокристаллических дисперсных частиц, ПАВ образуют защитную оболочку, представляющую своеобразный структурно-механический барьер. Средний размер дисперсных частиц $d_{cp} \sim 10$ нм, вследствие этого МЖ не расслаиваются и сохраняют свою однородность практически неограниченное время.

МЖ на основе диэлектрических жидкостей обладают уникальными электрическими и магнитооптическими свойствами, связанными, в том числе, и с приповерхностными явлениями. Одним из таких свойств МЖ является способность в электрическом поле образовывать на границе с электродом плотные слои, состоящие из частиц дисперсной фазы с защитной оболочкой. Эти слои существенно влияют на макроскопические свойства коллоидной системы и являются основой для получения материалов с заданными свойствами. Данное явление нашло применение в области отображения информации [3–5].

В приэлектродном слое наблюдалась и исследовалась самоорганизация – автоколебания и их распределенный аналог – автоволны [6].

Уникальность магнитной жидкости как экспериментальной среды состоит в том, что автоколебательный процесс в ней можно не только неограниченно долго наблюдать и исследовать, но и управлять им электрическим полем.

Математическое моделирование автоколебательного процесса позволит установить его фундаментальные закономерности и описать состояние процесса в любой точке пространства в произвольный момент времени.

В настоящей работе предложена математическая модель автоколебаний концентрации частиц МЖ, основанная на динамическом подходе, в котором процессы, происходящие в системе, определяются уравнениями в частных производных, описывающими законы сохранения материи и заряда. Модель не содержит подгоночных параметров. Химические реакции учитываются в граничных условиях.

2. Экспериментальная часть

При проведении эксперимента использовалась магнитная жидкость типа «магнетит в керосине». Объемная концентрация твердой фазы была рассчитана по плотности магнитной жидкости. Для МЖ плотностью $\rho = 1,14$ кг/м³ концентрация твердой фазы составила 3.4 об. %. Объемную концентрацию магнетита находили по величинам плотностей магнитной жидкости, дисперсионной среды (керосина) и дисперсной фазы (магнетита) по формуле:

$$\varphi_T = \frac{\rho_{МЖ} - \rho_0}{\rho_T - \rho_0},$$

где $\rho_{МЖ}$, ρ_0 и ρ_T – плотности магнитной жидкости, керосина и магнетита. Плотность МЖ определялась весовым методом по выталкивающей силе, действующей на мерный цилиндр из латуни, погруженный в жидкость, и рассчитывалась по формуле:

$$\rho = \frac{P_1 - P_2}{gV},$$

где P_1 – вес цилиндра в воздухе; P_2 – вес цилиндра в жидкости; V – объем цилиндра; g – ускорение свободного падения.

Взвешивание цилиндра проводилось на аналитических весах марки ВЛР-200. Погрешность в определении ρ составляла ~ 0.1 %.

Относительная диэлектрическая проницаемость жидкости $\epsilon = 2$, удельная проводимость $\sigma = 3,8 \cdot 10^{-7}$ Ом·м⁻¹. Для определения диэлектрической проницаемости и проводимости прибором «Измеритель иммитанса LCR-821» (на частоте 1000 Гц) измерялись сопротивление и емкость ячейки с МЖ, затем вычислялись проводимость σ и диэлектрическая проницаемость ϵ . Средний размер частиц магнетита ~ 10 нм, тол-

щина защитной оболочки, состоящей из молекул олеиновой кислоты, ~1.5 нм [7, 8]

Для определения изменения отражательной способности (коэффициента отражения по терминологии [9]) от границы проводящий электрод – магнитная жидкость в электрическом поле была собрана экспериментальная установка, показанная на рис. 1. Установка представляет собой плоскопараллельную ячейку, состоящую из двух электродов. Один из электродов – стекло с проводящим прозрачным покрытием (ИТО). Для устранения засветки от поверхности ячейки на неё устанавливается стеклянная призма. Между электродами помещается магнитная жидкость. На грань призмы, приклеенной к стеклу иммерсионной жидкостью, падает луч диаметром 2 мм от лазерного источника света ($\lambda = 650$ нм) так, что угол падения на поверхность стекла составляет 45 градусов. Лучи, отраженные от границы призма-стекло и от слоя проводящее покрытие – МЖ, пространственно разделены (5 мм). Для нивелирования паразитной засветки фотодиодов перед поляризатором 7 была помещена диафрагма с отверстием ~ 1 мм. Лазер и поляризатор могут вращаться относительно луча. Плоскость поляризации поляризатора 10 совпадает с плоскостью поляризации луча лазера. Поляризатор служит для уменьшения деполяризованной составляющей света лазера. Вращением лазера с поляризатором добиваются того, чтобы s-компонента (TE-волна) была перпендикулярна плоскости падения. Вращением поляро-

ида 7 ослабляли свет, чтобы фотодиод работал в линейном режиме. Площадь поверхности электродов составляла $S = 36 \times 30$ мм², толщина слоя магнитной жидкости – 250 мкм. В экспериментах использовались образцы стекол с проводящим покрытием ИТО (изготовитель ООО «Политех», г. Санкт-Петербург).

Методика эксперимента заключалась в следующем: на электроды подается напряжение U , и вследствие электрофореза на них образуются плотные слои толщиной 100–200 нм, состоящие из частиц магнетита. Стекло с проводящим покрытием ИТО освещается монохроматическим источником света. Отраженный от поверхностей стекло – проводящее покрытие и проводящее покрытие – МЖ луч интерферирует, попадает через диафрагму 6 и поляризатор 7 на фотодиод ФД-256. Фотодиод соединен с входом двухлучевого осциллографа GDS-71022. Так как фотодиод работает в линейном режиме, то напряжение на осциллографе прямо пропорционально интенсивности отраженных лучей (коэффициенту отражения).

Когда скачок потенциала между электродами равен $\varphi_{кр}$, наблюдается периодическое изменение интенсивности отраженного луча (рис. 2, луч 2), что связано с изменением толщины приэлектродного плотного слоя.

При освещении поверхности ячейки светом с широким спектром длин волн изменение толщины слоя сопровождается периодическим изменением цвета поверхности электрода от зеленого до малинового. Зеленый цвет поверхно-

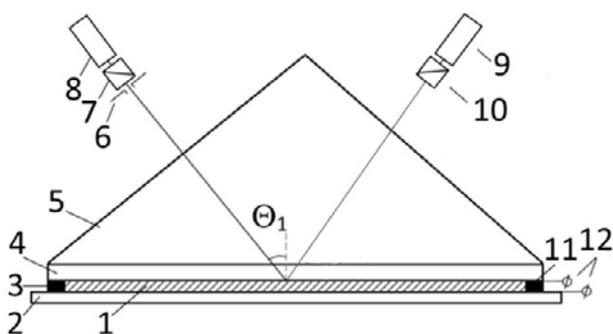


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения коэффициента отражения на границе электрод – магнитная жидкость: 1 – магнитная жидкость; 2 – пластина из фольгированного гетинакса; 3, 11 – изолирующие прокладки из полистирола; 4 – стекло с проводящим прозрачным покрытием; 5 – прямоугольная равнобедренная призма; 6 – диафрагма; 7, 10 – поляризаторы; 8 – фотодиод; 9 – лазерный источник света; 12 – электроды

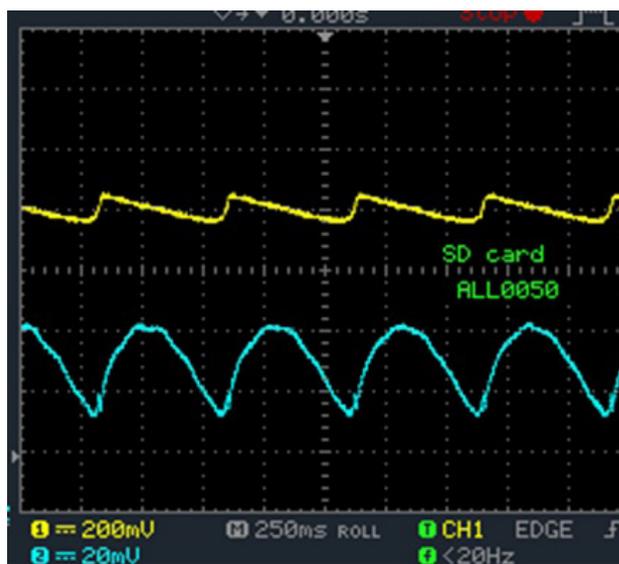
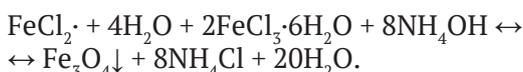


Рис. 2. Автоколебания тока (1) и оптического сигнала (2) в ячейке с магнитной жидкостью. Период колебаний $T \approx 0.5$ с, скачок потенциала $\Delta\varphi = 5$ В

сти соответствует спектру отражения в отсутствии слоя частиц, а малиновый – максимальной толщине приповерхностного слоя частиц. Периодическое изменение цвета поверхности или периодическое изменение интенсивности отраженного света (рис. 2, луч 2) интерпретируется нами как автоколебания концентрации частиц. Электрооптический эффект, заключающийся в изменении спектра отраженного света (при освещении белым светом) или интенсивности (при освещении монохроматическим светом) от изменяющегося в электрическом поле тонкого приповерхностного слоя магнитной жидкости, называется электроуправляемой интерференцией [10].

2.1. Физическая модель автоколебаний частиц в ячейке с магнитной жидкостью

Общая характеристика электропроводности магнитной жидкости обусловлена несколькими механизмами. Во-первых, она связана с примесными ионами, концентрация которых зависит от качества отмывки дисперсного магнетита после соосаждения в процессе приготовления МЖ:



Вследствие неполной диссоциации соли в жидкости также содержатся ионные комплексы – ионные пары, тройники [11, 12].

Второй тип электропроводности обусловлен контактными процессами на поверхностях электродов. Эти процессы называют инжекционными [11–14]. В средних высоковольтных полях порядка 10^6 В/м развивается электрохимическая инжекция, которая обуславливает электрогидродинамические эффекты как в жидких диэлектриках, так и в магнитной жидкости [14].

Кроме ионной проводимости перенос зарядов в магнитной жидкости может осуществляться магнитными частицами (МЧ) [16].

Образование объемного заряда в магнитной жидкости в электрическом поле. В электрическом поле в магнитной жидкости у электродов начинает формироваться объемный заряд, с которым связано много специфических эффектов [17–19], в том числе и автоволновой процесс. Механизм формирования в жидком диэлектрике объемного заряда под действием электрического поля в окрестности проводящих поверхностей подробно описан. В [13, 19] приводится выражение для определения толщины приэлектродного слоя объемного заряда:

$$\delta \sim E_0 \frac{FD^\pm}{RT} \tau_M \sim \frac{\epsilon_0 \epsilon E_0 (b_1 + b_2)}{\sigma}, \tag{1}$$

где τ_M – время максвелл-вагнеровской релаксации, D^\pm – коэффициент диффузии ионов, E_0 – напряженность поля на границе зоны неравновесной реакции диссоциация-рекомбинация, b_1, b_2 – подвижности положительных и отрицательных ионов, F – постоянная Фарадея, T – температура, R – универсальная газовая постоянная, σ – омическая проводимость, ϵ – диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 – электрическая постоянная.

Соотношение (1) показывает, что толщину слоя объемного заряда можно оценить как расстояние, которое ион проходит за время релаксации. Именно поэтому эффект электризации тем больше, чем ниже электропроводность жидкости и, соответственно, больше время максвелл-вагнеровской релаксации. В работе [13] показано, что вследствие того, что у электродов одноименно заряженные ионы отталкиваются, происходит нарушение равновесия реакции диссоциация-рекомбинация примесных ионов, в результате чего и образуется объемный заряд.

Рассмотрим схему ячейки с магнитной жидкостью (рис. 3). Электрическое поле транспортирует анионы (катионы) из прикатодной (прианодной) области. Так как катод (анод) анионы (катионы) не поставляет, то прикатодная (прианодная) область обедняется анионами (анионами), что приводит к образованию прикатодной (прианодной) области с положительным (отрицательным) зарядом.

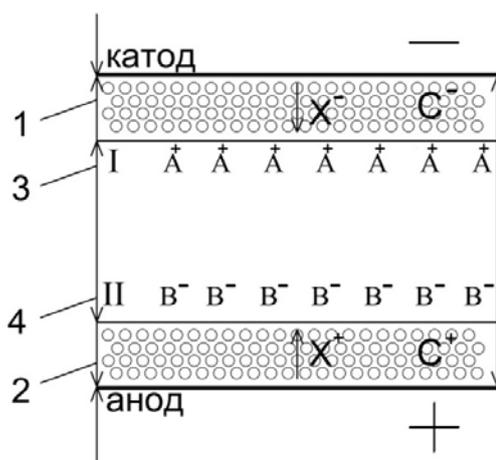


Рис. 3. Схема ячейки с магнитной жидкостью: 1, 2 – плотные приэлектродные слои магнитных частиц; 3, 4 – области объемного заряда; А+ и В- примесные ионы; С+ и С- – заряженные частицы магнитной жидкости; X+, X- – инжектируемые ионы

Оценка величины области локализации объемного заряда для жидкости типа магнетит в керосине проведена с использованием следующих параметров: концентрация магнетита 3.4 об.%, удельная проводимость $\sigma \approx 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Расчет показал, что при скачке потенциала между электродами $\Delta\phi = 5 \text{ В}$, расстоянии между электродами $d = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$, подвижности примесных ионов $b_1 \approx b_2 \approx 10^{-8} \text{ м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ [13] ширина области объемного заряда равна $\delta \sim 4 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Значение напряженности электрического поля в приэлектродной области изменяется согласно уравнению Пуассона из-за наличия объемного заряда плотностью ρ [21].

По данным работы [22] характерное время образования объемного заряда для жидкости средней концентрации магнетита (3.4 об.%) для образцов на основе керосина составляет величину порядка 0.05 с. Оценка времени образования объемного заряда в электрическом поле требует учета миграционной поляризации частиц магнетита, которая в рассматриваемом нами случае может быть описана в рамках теории Максвелла-Вагнера. Время масвелл-вагнеровской поляризации (2) много меньше времени образования объемного заряда:

$$\tau_M \sim \frac{\epsilon_0 \epsilon}{\sigma} \sim \frac{2 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12}}{10^{-7}} \sim 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ с.} \quad (2)$$

Объемный заряд возникает также у поверхности дисперсной частицы. Область окружающего частицу объемного заряда, занимает ту часть жидкости, где ион, появившийся в результате диссоциации примеси у поверхности частицы, продолжает свое движение, не успев прорекомбинировать.

Концентрационные автоколебания магнитной жидкости. В отсутствие электрического поля частицы магнитной жидкости не заряжены [22]. В поле \vec{E} частицы заряжаются и приобретают индуцированный дипольный момент \vec{p} . В результате действия поляризационной $\vec{f}_E = (\vec{p} \nabla) \vec{E}$ и кулоновской $\vec{f}_q = q \vec{E}$ сил частицы начинают движение к соответствующему электроду, в результате чего образуется концентрированный слой частиц. При этом визуально наблюдается изменение цвета поверхности ячейки с МЖ. После образования плотного приэлектродного слоя при контакте магнитных частиц с поверхностью электрода происходит электрохимическое взаимодействие молекул олеиновой кислоты, окружающих частицу, с электродом. Например, на катоде в результате реакции высво-

бождаются отрицательные ионы X^- , имеющие в плотном приэлектродном слое почти нулевую подвижность, что приводит к его зарядке. Когда кулоновская энергия отталкивания слоя U_q превысит энергию притяжения U_{im} , в слое возникнет неустойчивость, частицы перезарядятся и начнут движение к противоположному электроду – возникнет концентрационная волна. Дойдя до области объемного заряда II (рис. 3), частицы начнут движение в обратную сторону. Автоколебания ансамблей магнитных частиц удалось визуализировать с помощью метода электроуправляемой интерференции [10] по периодическому изменению цвета поверхности ячейки с магнитной жидкостью и по колебаниям оптического сигнала (рис. 2). На противоположном электроде (аноде) также образуется плотный приэлектродный слой частиц. В результате приэлектродных реакций образуются ионы X^+ , что вызывает движение второй концентрационной волны навстречу первой.

Допустим, что все частицы в магнитной жидкости имеют одинаковый размер, электрический заряд и равную электрофоретическую подвижность b . Тогда в стационарном электрическом поле \vec{E} скорость частицы равна: $v = b(\vec{E}, \vec{n})$, где \vec{n} – направление движения.

Подвижность частицы $b = 5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ была определена по формуле, представленной в [21]. Тогда скорость частицы в объеме ячейки равна $v = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

С другой стороны, из равенства электростатической силы и силы вязкого трения:

$$q\vec{E} = 3\pi d\eta \cdot \vec{v}, \quad (3)$$

где $d = 10^{-8} \text{ м}$ – диаметр частицы, $\eta = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ – динамическая вязкость дисперсионной среды, \vec{E} – напряженность электрического поля, заряд частицы q равен заряду электрона [22]. По полученным нами экспериментальным данным период автоколебаний $\sim 1 \text{ с}$, то есть время, за которое частица «оторвется» от электрода и вернется обратно.

За время $t = 0.5 \text{ с}$ частица пройдет путь $\approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$, то есть расстояние до противоположного электрода. Таким образом, при скачке потенциала $\Delta\phi = 5 \text{ В}$ наблюдается периодическое движение частиц от одного электрода к другому.

Поясним, почему наблюдаемые колебания концентрации являются автоколебаниями. Автоколебания – это незатухающие колебания в диссипативной динамической системе с нелинейной обратной связью, поддерживающиеся

за счёт энергии постоянного, то есть непериодического внешнего воздействия [23]. В реализуемых лабораторных экспериментах источником постоянного (непериодического) воздействия является скачок потенциала на электродах. Роль нелинейного регулятора выполняет емкость приэлектродного слоя С, регулирующая накопление заряда в слое. В работе [24] было показано, что вследствие образования приэлектродного слоя ячейка с МЖ представляет собой конденсатор переменной емкости. Заряд в приэлектродном слое накапливается за время t_1 , а затем после достижения критического значения напряжения на электродах $U_{кр}$ происходит перезарядка слоя за время t_2 . Таким образом, постоянное воздействие преобразуется в переменное. Колеблущимся элементом системы является концентрация магнитных частиц. Колебания концентрации осуществляются через обратную связь, в качестве которой выступает сопротивление слоя, которое при $U_{кр}$ резко уменьшается. Диссипация энергии в автоколебательной системе возмещается за счёт поступления в неё энергии из источника постоянного напряжения, благодаря чему автоколебания не затухают.

2.2 Одномерная математическая модель автоколебательного процесса

Нами разработана упрощенная математическая модель автоколебаний, которая позволяет определить зависимость характеристик процесса от исходных данных задачи, например, от скачка потенциала между электродами $\Delta\phi$, геометрических размеров и т. д. В предложенной модели учитывается перенос только положительно и отрицательно заряженных магнитных частиц с концентрациями C_1, C_2 и потоками j_1, j_2 , скачком потенциала $\Delta\phi$ без учета химических реакций. Влияние примесных и инжектируемых ионов учитывается косвенно в граничных условиях. Основная идея построения модели заключается в исследовании вопроса о возможности возникновения колебательного движения из-за перезарядки частиц МЖ возле электродов или в областях локализации объемного заряда.

Обозначим $x=0$ и $x=H$ – условные точки, в которых происходит процесс зарядки частиц МЖ, в частном случае это могут быть анод и катод. Начальное условие – $C_1(0, x) = C_{10}(x)$ и $C_2(0, x) = C_{20}(x)$. Первоначальное распределение нейтральных частиц МЖ с известной концентрацией определяется диффузией [25]. В электри-

ческом поле в начальный момент времени $t = 0$ происходит зарядка частиц МЖ. В окрестности $x = H$ частицы МЖ заряжаются отрицательно, а в окрестности $x = 0$ заряжаются положительно. В электрическом поле отрицательно заряженные магнитные частицы начинают двигаться в сторону анода, а положительно заряженные в сторону катода. В результате у электродов образуются плотные слои.

Использована одномерная нелинейная математическая модель с классической системой дифференциальных уравнений материального баланса, Нернста–Планка и Пуассона [26–29] без упрощений и подгоночных параметров:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial x}, \quad i = 1, 2, \tag{4}$$

$$j_i = -\frac{F}{RT_0} z_i D_i C_i \frac{d\phi}{dx} - D_i \frac{dC_i}{dx}, \quad i = 1, 2, \tag{5}$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon_r} (z_1 C_1 + z_2 C_2), \tag{6}$$

где C_i, j_i – концентрации и потоки заряженных частиц МЖ, z_i – зарядовые числа, ϕ – потенциал, ϵ_r – диэлектрическая проницаемость МЖ, F – постоянная Фарадея, D_i – коэффициенты диффузии заряженных частиц МЖ, T_0 – температура, R – универсальная газовая постоянная.

Поскольку в представленной 1D модели автоколебаний частиц в магнитной жидкости рассматривается два типа заряженных магнитных частиц, то процесс перезарядки и соответствующие колебания происходят от одной до другой области объемного заряда.

Предположим, что процесс перезарядки волны заряженных частиц МЖ в точках $x = 0$ и $x = H$ происходит постепенно по мере подхода заряженных частиц к ним. Например, отрицательно заряженные частицы в точке $x = 0$ получают положительный заряд и становятся положительно заряженными, а положительно заряженные частицы МЖ (если они есть) доходят до точки $x = H$ и заряжаются отрицательно (рис. 4б). Отметим, что процесс перезарядки описывается крайними условиями при $x = 0$ (7) и при $x = H$ (8), скачок потенциала $\Delta\phi$ задается в виде (9).

$$\left(-\frac{F}{RT_0} D_1 C_2 \frac{d\phi}{dx} - D_1 \frac{dC_2}{dx} \right) \Big|_{x=0} = j_{1A}, \tag{7}$$

$$\left(\frac{F}{RT_0} D_2 C_1 \frac{d\phi}{dx} - D_2 \frac{dC_1}{dx} \right) \Big|_{x=0} = j_{2A},$$

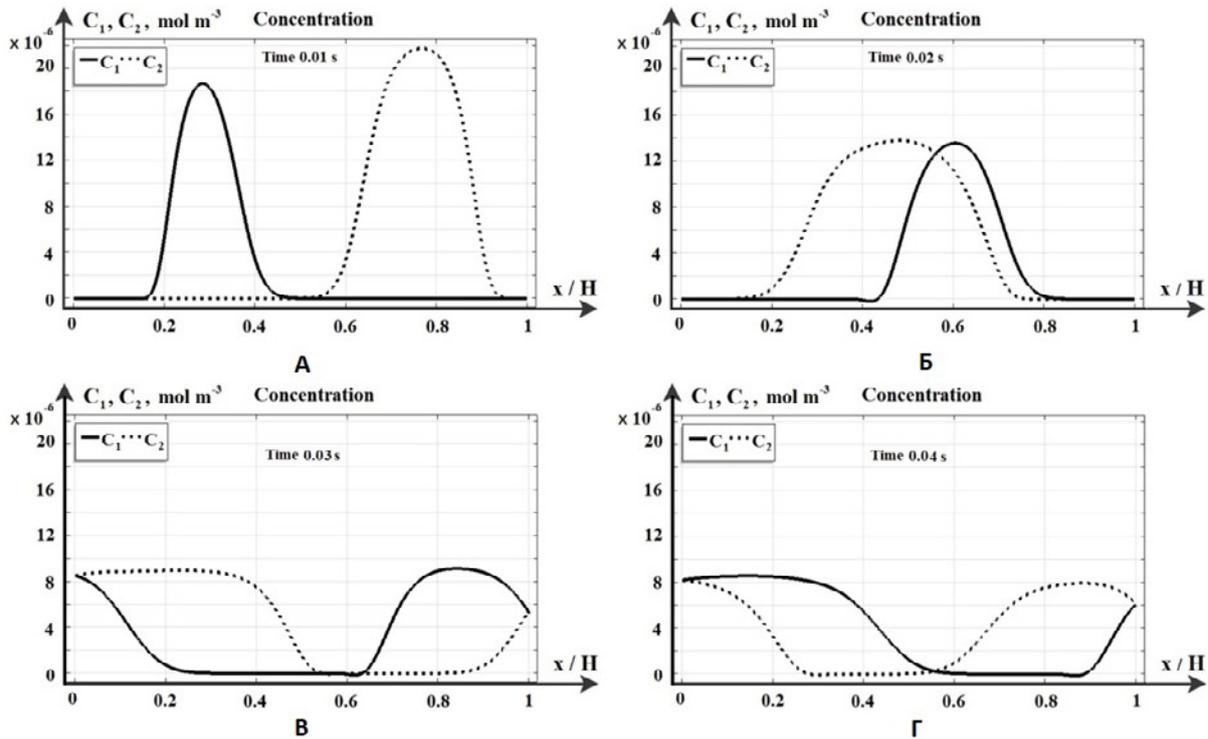


Рис. 4. Распределение концентраций положительно (C_1) и отрицательно (C_2) заряженных частиц МЖ в моменты времени: а) $t = 0.01$ с, б) $t = 0.02$ с, в) $t = 0.03$ с, г) $t = 0.04$ с

$$-\left(-\frac{F}{RT_0} D_1 C_2 \frac{d\phi}{dx} - D_1 \frac{dC_2}{dx} \right) \Big|_{x=H} = j_{1K}, \tag{8}$$

$$-\left(\frac{F}{RT_0} D_2 C_1 \frac{d\phi}{dx} - D_2 \frac{dC_1}{dx} \right) \Big|_{x=H} = j_{2K},$$

$$\phi(t, 0) = \Delta\phi, \quad \phi(t, H) = 0, \tag{9}$$

где $j_{1A}, j_{2A}, j_{1K}, j_{2K}$ – потоки перезаряженных частиц у анода и катода.

Начальные условия ($t = 0$) определяют исходное состояние системы, а ее дальнейшая эволюция определяется уравнениями и краевыми условиями. Так как тонкие приповерхностные слои образуются у обоих электродов, будем считать, что в начальный момент времени частицы МЖ сосредоточены у каждого из электродов (10):

$$C_1(0, x) = C_{10}(x), \quad C_2(0, x) = C_{20}(x) \tag{10}$$

Как будет показано ниже, такое начальное состояние приводит к появлению двух движущихся навстречу друг к другу концентрационных волн. При этом волны взаимодействуют друг с другом. Для изменения потенциала начальное условие определим линейной функцией (11):

$$\phi(0, x) = \phi_0(x) = \frac{H-x}{H} \Delta\phi. \tag{11}$$

Функция (11) соответствует условиям (10) и закону Ома в момент времени $t = 0$.

3. Обсуждение результатов численного исследования

Численные исследования проведены при следующих параметрах задачи: расстояние между электродами $H = 5 \cdot 10^{-5}$ м, расчет проведен для $t \in [0, 10]$ секунд с шагом запоминания 0.01 с. Параметры сетки: $n = 20\,000$ элементов. Скачок потенциала $\Delta\phi$ исследовался в диапазоне от 1 до 20 В. В расчетах принято некоторое начальное распределение концентрации магнитных частиц, соответствующее экспериментальным данным:

$$C_1(0, x) = C_2(0, x) = 3.4 \text{ об. \%}$$

Для численного решения краевой задачи математической модели использовался метод конечных элементов в среде моделирования в Comsol Multiphysics.

Объемная концентрация частиц магнетита, выраженная в моль/м³, равна:

$$C = 0.73593 \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3,$$

$$C_1(0, x) = C_{10}(x) = 0.0074 \cdot e^{-x/(0.01H)} \text{ моль/м}^3,$$

$$C_2(0, x) = C_{20}(x) = 0.0074 \cdot e^{-(H-x)/(0.01H)}.$$

Согласно этим начальным условиям частицы МЖ первоначально распределены достаточно плотно у электродов, то есть приповерхностный слой уже образовался.

3.1. Результаты численного анализа для двух концентрационных волн

На рис. 4а представлено начальное распределение концентраций частиц $C_1(t, x)$ и $C_2(t, x)$. В начальный момент времени они заряжаются при координате $x = 0$ – положительно, при $x = H$ – отрицательно. Положительно заряженные частицы МЖ начинают двигаться по направлению к $x = H$, а отрицательно заряженные магнитные частицы к $x = 0$ (рис. 4б). Пунктирной линией (C_2) показаны отрицательно заряженные магнитные частицы, которые идут к положитель-

но заряженному электроду (аноду), а сплошной линией (C_1) – положительно заряженные магнитные частицы, которые идут к отрицательно заряженному электроду (катоду). Первоначально две разные по амплитуде концентрационные волны двигаются навстречу друг другу. Затем их амплитуды постепенно становятся равными (рис. 4г). После того, как концентрационные волны достигают соответствующих электродов, частицы перезаряжаются. Далее цикл повторяется.

В момент времени $t = 0.05$ с (рис. 5а) образовался фронт положительно заряженных магнитных частиц. Один цикл полностью завершился (рис. 5б), начался следующий цикл (рис. 5в) и т. д. В моменты времени $t = 0.14$ с, $t = 0.17$. (рис. 5д, е) количество положительно и отрицательно заряженных частиц становится почти постоянным.

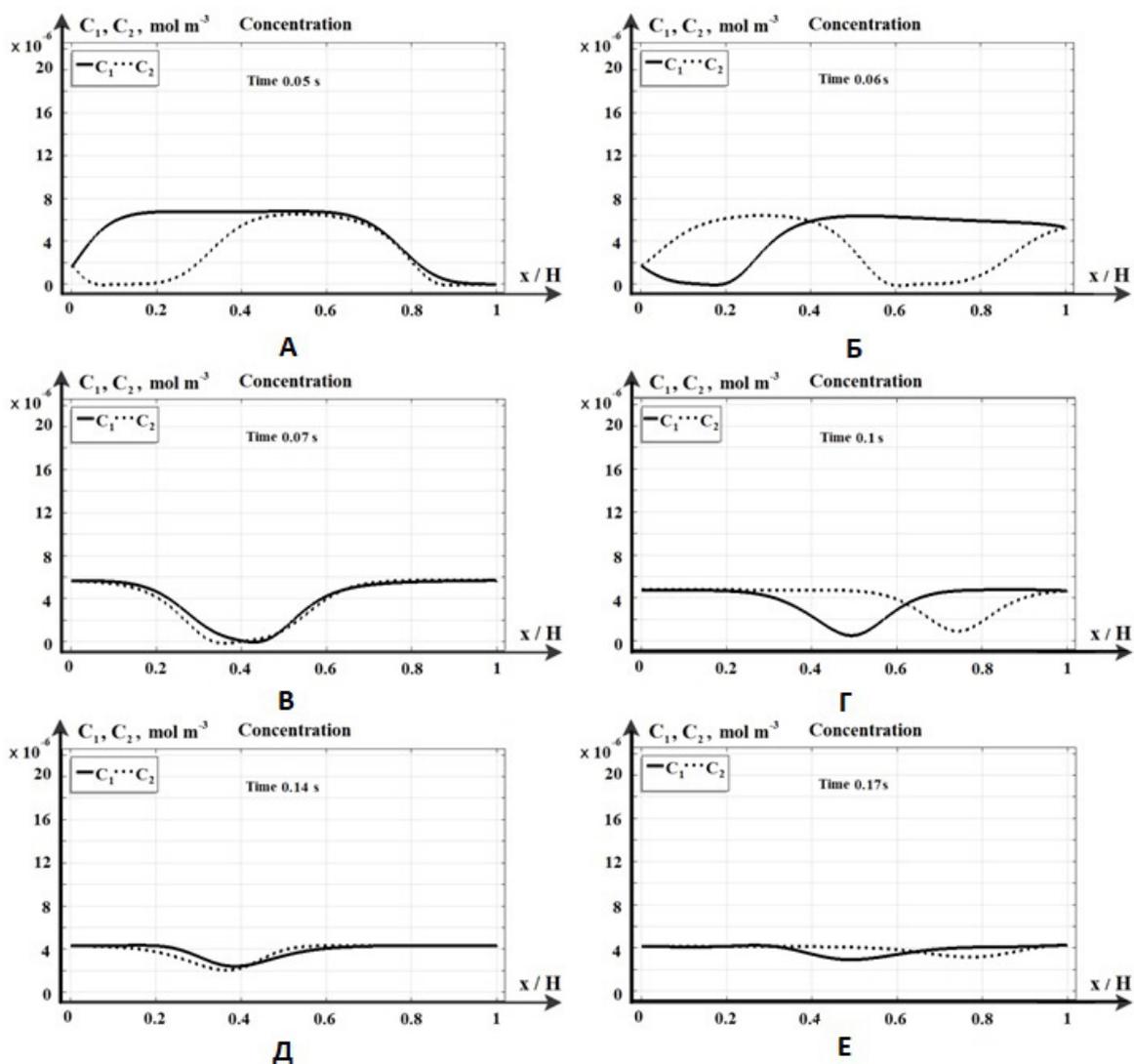


Рис. 5. Распределение концентраций положительно (C_1) и отрицательно (C_2) заряженных частиц МЖ в момент времени: а) $t = 0.05$ с., б) $t = 0.06$ с, в) $t = 0.07$ с, г) $t = 0.1$ с, д) $t = 0.14$ с, е) $t = 0.17$ с

В момент времени 0.29 с (рис. 6а) видно, как волна положительно заряженных магнитных частиц пошла к катоду, а волна отрицательно заряженных частиц движется навстречу, к аноду. При $t = 0.33$ с (рис. 6б) у анода волна максимально выросла и дальше начнет падать (рис. 6б).

Таким образом, частицы совершают движение от одного электрода к другому и обратно. Перезарядка происходит на электродах.

3.2. Сравнительный анализ численного и лабораторного экспериментов

Анализ выявил, что период колебаний в численном эксперименте варьируется от 0.5 до 0.6 с, что согласуется с экспериментальными данными. Численное исследование проведено при различных значениях скачка потенциала $\Delta\varphi$ в диапазоне от 1 до 20 В. Получено, что чем больше скачок потенциала, тем меньше период колебаний, что также подтверждается экспериментально. Кроме того, необходимо отметить, что чем меньше скачок потенциала, тем более процесс диффузии преобладает над электромиграцией, что подавляет автоколебательный процесс.

Показано, что при скачке потенциала меньше 3 В концентрационные волны не образуются при компьютерном моделировании и не наблюдаются экспериментально. Были рассмотрены различные значения зарядовых чисел частиц от ± 1 до ± 4 и выявлено, что чем больше величина заряда, тем более хаотичным становится движение и форма волны.

3.3. Программная реализация

Создан программный продукт «AutoWave01» с интуитивно понятным пользовательским интерфейсом и расширенным функционалом, предназначенный для изучения автоволновых

процессов в тонком слое магнитного коллоида. Использование приложения «AutoWave01» существенно сокращает затраты на дорогостоящие эксперименты и позволяет провести предварительный анализ с целью нахождения оптимальных параметров, давая возможность сохранения всех результатов исследования в удобном формате.

4. Заключение

В работе проведено математическое и компьютерное 1D моделирование автоколебательного процесса частиц в МЖ, которое на качественном уровне полностью отвечает лабораторному эксперименту. При повышении напряжения на электродах до определенного порогового значения $U_{кр}$ возникают колебания частиц дисперсной фазы между электродами. Это явление связано с зарядкой и перезарядкой частиц. Предсказательной ценностью данной модели являются возможность определения критического значения скачка потенциала, нахождения времени установления периода колебаний и другие характеристик процесса.

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. Мурадова А. Г., Шарапаев А. И., Зайцева М. П., Кузнецова С. А., Юртов Е. В. Наноструктурирован-

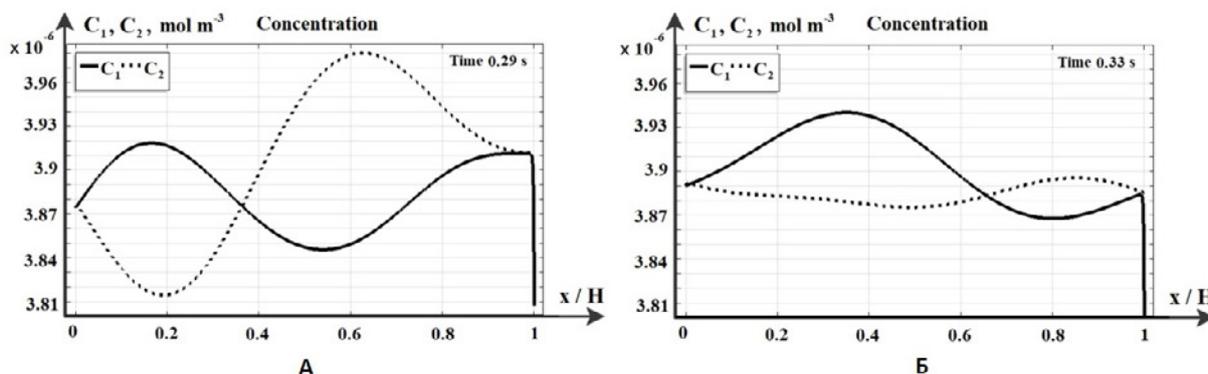


Рис. 6. Распределение концентраций положительно (C_1) и отрицательно (C_2) заряженных частиц МЖ в момент времени а) $t = 0.29$ с, б) $t = 0.33$ с (в увеличенном масштабе)

- ные оксиды железа. *Успехи в химии и химической технологии*. 2019;1(211): 77–78. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38098384>
2. Zakinyan A. Electrical conductivity of inverse magnetic fluid emulsion. *Magneto hydrodynamics*. 2018;54(1-2):163–166. <https://doi.org/10.22364/mhd.54.1-2.29>
3. Чеканов В. В., Кандаурова Н. В., Рахманина Ю. А., Чеканов В. С. *Индикатор ультразвука 2*. Патент РФ № 2446384; опублик. 27.03.2012; бюл. № 9.
4. Чеканов В. В., Кандаурова Н. В., Рахманина Ю. А., Чеканов В. С. *Индикатор теплового излучения*. Патент РФ № 2446422; опублик. 27.03.2012; бюл. № 9.
5. Чеканов В. В., Кандаурова Н. В., Рахманина Ю. А., Чеканов В. С. *Индикатор разности потенциалов*. Патент РФ № 2449382; опублик. 27.04.2012; бюл. № 12.
6. Chekanov V. V., Kandaurova N. V. Chekanov V. S. Observation of the autowave process in the near-electrode layer of the magnetic fluid. Spiral waves formation mechanism. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;272: 828–833. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.073>
7. Шлиомис М. И. Магнитные жидкости. *Успехи физических наук*, 1974;112(3): 427. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0112.197403b.0427>
8. Rosenzweig R. E. *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press; 1985. 344 p.
9. Борн М., Вольф Э. *Основы оптики*. М.: Наука; 1973. 720 с.
10. Чеканов В. В., Кандаурова Н. В., Чеканов В. С., Романцев В. В. Использование электроуправляемой интерференции в электроперестраиваемом светофильтре и для наблюдения автоволнового процесса в приэлектродном слое магнитной жидкости. *Оптический журнал*. 2019;86(1): 21–26. <https://doi.org/10.17586/1023-5086-2019-86-01-21-26>
11. Жакин А. И. Ионная электропроводность и комплексообразование в жидких диэлектриках. *Успехи физических наук*. 2003;173(1): 51–68. <https://doi.org/10.3367/ufnr.0173.200301c.0051>
12. Жакин А. И. Кинетика агрегирования в неполярных жидких диэлектриках. *Электронная обработка материалов*. 2015;51(4): 49–60. Режим доступа: <https://eom.ifa.md/ru/journal/shortview/1206>
13. Жакин А. И. Приэлектродные и переходные процессы в жидких диэлектриках. *Успехи физических наук*. 2006;176(3): 279–310. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0176.200603d.0289>
14. Жакин А. И. Электрогидродинамика. *Успехи физических наук*. 2012;182(5): 495–520. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201205b.0495>
15. Стишков Ю. К., Богданов Д. В. Влияние неравновесных приэлектродных слоев на структуру ЭГД течений в треионной модели диэлектрической жидкости. *Журнал технической физики*. 2017;87(8): 1144. <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.08.44719.1882>
16. Кожевников В. М., Ларионов Ю. А., Демин М. С. Перенос и накопление заряда в слое магнитодиэлектрического коллоида с наноразмерными частицами *Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета*. 2008;3: 46–50. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11674845>
17. Kolesnikova A., Zakinyan A. Rotating magnetic field induced structure formation in a magnetic fluid emulsion. *Magneto hydrodynamics*. 2018;54(1-2): 45–48. <https://doi.org/10.22364/mhd.54.1-2.8>
18. Kuz'ko A. E., Chekanov V. S. Anisotropy of magnetic fluid conductivity in constant magnetic fields. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2020;56(6): 727–733. <https://doi.org/10.3103/S1068375520060095>
19. Kozhevnikov V. M., Larionov Y. A., Chuenkova I. Y. Features of electrical properties in a structured thin magnetic fluid layer. *Magneto hydrodynamics*. 2018;54(1-2): 55–59. <https://doi.org/10.22364/mhd.54.1-2.10>
20. Духин С. С., Эстрела Льюпис В. Р., Жолковский Э. К. *Электроповерхностные явления и электрофильтрация*. Киев: Наукова думка; 1985. 288 с.
21. Erin K. V. Study of the kinetics of space charge formation in colloidal magnetic nanoparticles in liquid dielectrics. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2017;53(4): 327–332. <https://doi.org/10.3103/S1068375517040044>
22. Ерин К. В. Электрооптические исследования электрофореза коллоидных частиц магнетита в керосине в поле приэлектродного объемного заряда. *Коллоидный журнал*. 2015;77(1): 24–29. <https://doi.org/10.7868/S0023291215010073>
23. Вавилин В. А. Автоколебания в жидкофазных химических системах. *Природа*. 2000;5Ж19–24. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35128874>
24. Chekanov V. V. Kandaurova N. V. Chekanov V. S. Effect of a nearsurface nanolayer formation on the magnetic fluid electrical properties. *Acta Technica*. 2018;63(4): 555–562.
25. Чеканов В. С., Коваленко А. В., Дискаева Е. Н., Кириллова Е. В. Математическое моделирование автоволнового процесса в тонком слое магнитного коллоида. *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2020;17(4): 57–67. <https://doi.org/10.31429/vestnik-17-4-57-67>
26. Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Vasil'eva V. I., Pourcelly G. Basic mathematical model of overlimiting

transfer enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells. *Journal of Membrane Science*. 2013; 447: 190–202. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.033>

27. Nikonenko V. V., Vasil'eva V. I., Akberova E. M., Uzdenova A. M., Urtenov M. K., Kovalenko A. V., Pismenskaya N. D., Mareev S. A., Pourcelly G. Competition between diffusion and electroconvection at an ion-selective surface in intensive current regimes. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2016;235: 233–246. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.06.014>

28. Gudza V. A., Pismenskiy A. V., Urtenov M. K., Shkorkina I. V., Chubyr N. O., Коваленко А. В. The influence of water dissociation/recombination on transport of binary salt in diffusion layer near ion exchange membrane. *Journal of Advanced Research in Dynamical and Control Systems*. 2020;12(4): 923–935. <https://doi.org/10.5373/JARDCS/V12SP4/20201563>

29. Kovalenko A. V., Yzdenova A. M., Sukhinov A. I., Chubyr N. O., Urtenov M. Kh. Simulation of galvanic dynamic mode in membrane hydrocleaning systems taking into account space charge. *AIP Conference Proceedings*. 2019;2188(1): 050021. <https://doi.org/10.1063/1.5138448>

Информация об авторах

Чеканов Владимир Сергеевич, к. т. н., доцент кафедры информационных систем и технологий, Северо-Кавказский Федеральный Университет, Ставрополь, Российская Федерация; e-mail: oranje-jam@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2680-2883>.

Кириллова Евгения Вадимовна, к. ф.-м. н., профессор Университета Прикладных Наук Рейн-Майн города Висбаден, Германия; e-mail: kirillova@web.de. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6797-0920>.

Коваленко Анна Владимировна, д. ф.-м. н., доцент, заведующая кафедрой анализа данных и искусственного интеллекта, Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация; e-mail: Savanna-05@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3991-3953>.

Дискаева Елена Николаевна, к. ф.-м. н., доцент кафедры промышленных технологий, Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет» в г. Ставрополе, Ставрополь, Российская Федерация; e-mail: diskaevapes@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5185-6023>.

Поступила в редакцию 01.04.2021; одобрена после рецензирования 02.09.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 543.061:547.281.1

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3684>

Сенсор сероводорода на основе ZnO-Ag, работающий в нестационарном температурном режиме

А. В. Шапошник^{1✉}, А. А. Звягин¹, О. В. Дьяконова¹, С. В. Рябцев², Д. А. А. Гхариб²

¹Воронежский государственный аграрный университет,
ул. Мичурина, 1, Воронеж 394087, Российская Федерация

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

Аннотация

Целью работы явилось создание селективного газового сенсора сероводорода. В результате добавления аммиака к раствору ацетата цинка, центрифугирования полученного гидроксида цинка и последующего прокаливания был получен полидисперсный порошок оксида цинка с размером зерен 5–50 нм. Материал был охарактеризован с помощью рентгеновского фазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. В дальнейшем к нанопорошку оксида цинка были добавлены нитрат серебра и терпениол для образования пасты. Газочувствительный материал был получен нанесением полученной пасты на специальную диэлектрическую подложку и последующим прокаливанием, в результате чего терпениол выгорел, а нитрат серебра превратился в оксид (массовая доля серебра составила 3 %). Был подобран нестационарный температурный режим работы сенсора, при котором после быстрого нагрева сенсора до 450 °С (2 секунды) происходило медленное (13 секунд) охлаждение до 100 °С. Каждый последующий цикл нагрев-охлаждение с общим периодом 15 секунд начинался сразу после окончания предыдущего цикла. Использование нестационарного температурного режима в сочетании с подбором состава газочувствительного слоя позволяло для концентрации сероводорода 1 ppm получить отклик 200. Наряду с повышением чувствительности наблюдалось также значительное повышение селективности. Перекрестная чувствительность при определении сероводорода и других газов-восстановителей (CO, NH₃, H₂) составила более трех порядков. Таким образом, данный сенсор может быть использован для определения сероводорода даже в присутствии мешающих компонентов. Применение высокоселективных сенсоров в задачах качественного и количественного анализа позволяет значительно облегчить калибровку по сравнению с приборами типа «электронный нос». Приборы на основе высокоселективных сенсоров не требуют использования математических методов обработки массивов многомерных данных.

Ключевые слова: металлоксидные сенсоры, селективность, чувствительность, температурная модуляция

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24128.

Для цитирования: Шапошник А. В., Звягин А. А., Дьяконова О. В., Рябцев С. В., Гхариб Д. А. А. Полупроводниковый металлоксидный сенсор сероводорода, работающий в нестационарном температурном режиме. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 637–643. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3684>

For citation: Shaposhnik A. V., Zvyagin A. A., Dyakonova O. V., Ryabtsev S.V., Ghareeb D. A. Semiconductor metal oxide hydrogen sulphide sensor operating under non-stationary temperature conditions. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 637–643. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3684>

✉ Шапошник Алексей Владимирович, e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com

© Шапошник А. В., Звягин А. А., Дьяконова О. В., Рябцев С. В., Гхариб Д. А. А., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Благодаря высокой чувствительности, компактности и дешевизне полупроводниковые газовые сенсоры часто применяются при определении токсичных и горючих веществ, однако область их возможного использования ограничена недостаточной селективностью [1]. Существует два подхода к решению этой проблемы. Первый из них связан с применением матрицы малоселективных сенсоров в мультисенсорных приборах типа «электронный нос». В этом случае математическая обработка полученных массивов многомерных данных может привести к решению задач качественного и количественного анализа. Недостатком данного подхода является сложность и трудоемкость калибровки прибора, трудоемкость перекалибровки при замене даже одного сенсора, трудность математической обработки, требующей значительных вычислительных ресурсов. Второй подход предполагает создание селективных сенсоров, перекрестная чувствительность которых к мешающим компонентам достаточно мала.

Известно, что определение сероводорода полупроводниковыми металлоксидными сенсорами отличается более высокой селективностью по сравнению с определением других газов. Это связано с тем, что сорбция сероводорода на поверхности оксидов металлов может приводить к обратимому превращению некоторых оксидов в сульфиды, обладающие высокой электропроводностью и/или другим типом проводимости, и этот процесс может давать дополнительный существенный вклад в сенсорный отклик. Например, добавки оксида меди (+2) приводят к изменению состава газочувствительного слоя при сорбции сероводорода [2, 3], превращению полупроводника *p*-типа, оксида меди, в сульфид, имеющий высокую электрическую проводимость.

Наиболее распространенным материалом для сенсоров сероводорода является диоксид олова с добавкой оксида меди (+2). Высокую чувствительность и селективность показали, в частности, полученные электроспиннингом нановолокна SnO₂, покрытые CuO [4, 5]. Были получены сенсоры на H₂S на основе нанонитей SnO₂, покрытых наночастицами CuO [6, 7], исследован механизм сенсорного отклика на сероводород тонких пленок SnO₂:CuO, полученных термическим распылением [8]. Газочувствительный материал на основе порых наносфер, покрытых CuO, успешно использовался для определения сероводорода в медицинской диагностике [9]. Многослойная структура SnO₂-CuO пока-

зала отклик более четырех порядков по отношению к 20 ppm H₂S в сочетании с низким временем отклика [10]. Было рассмотрено влияние взаимной диффузии наночастиц SnO₂ и CuO на сенсорные свойства по отношению к сероводороду [11]. Были исследованы также сенсорные свойства тонкослойных наноструктур на основе CuO/SnO₂ [12]. Однако наиболее распространенный способ изготовления нанокompозитов SnO₂/CuO – золь-гель процесс [13].

Наряду с добавками оксида меди для определения сероводорода используются сенсоры с добавкой серебра. Так же, как и оксид меди, оксид серебра способен обратимо переходить в сульфид серебра, имеющий высокую электропроводность. Переход оксида серебра в сульфид вносит большой вклад в аналитический сигнал сенсора [14, 15]. Добавление серебра к нанокристаллическому SnO₂ увеличивает отклик на сероводород [16–18].

Для определения сероводорода использовался чистый SnO₂ [19], а также SnO₂ с добавкой платины [20], или фуллеренов [21].

Оксид меди в некоторых случаях являлся не добавкой к другим металлоксидным материалам, а основой сенсора, например, высокочувствительный сенсор был получен на базе легированных палладием «наноцветков» из CuO [22]. Исследовались сенсорные свойства неспеченных нанонитей оксида меди (+2) [23].

Для определения сероводорода успешно применялись такие традиционные материалы как, например, оксид цинка без специальных добавок [24]. Добавление к оксиду цинка оксида меди (+2) обычно приводит к увеличению чувствительности по отношению к сероводороду [25–29]. Примеры, иллюстрирующие влияние состава газочувствительного слоя на величину отклика сенсора к сероводороду, приведены в табл. 1.

Известно, что переход от обычных стационарных температурных режимов к нестационарным нередко приводит к весьма значительному повышению чувствительности [22, 32, 33]. Как показано в нашей работе, использование нестационарных температурных режимов способствует также и повышению селективности анализа сероводорода.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез и характеристика газочувствительного материала

К подкисленному уксусной кислотой (pH = 5) водному раствору ацетата цинка (х.ч.) добавляли по каплям водный раствор аммиака (*w* = 25 %)

Таблица 1. Сенсорные свойства различных материалов по отношению к сероводороду

Сенсорный материал	Метод получения	Концентрация H ₂ S (ppm)	Отклик	Рабочая температура (°C)	Источник
SnO ₂	Пропитка биоматрицы раствором прекурсора с последующим прокаливанием	1	~ 5	92	[19]
SnO ₂ /CuO нановолокно	Электроспиннинг	1	23	200	[5]
SnO ₂ /CuO	Ультразвуковой спрей пиролиз	1	78	300	[9]
CuO/Pd	Осаждение из раствора (золь-гель процесс)	1	63.8	80/300 (импульсный режим)	[22]
ZnO/Ag	Осаждение из раствора (золь-гель процесс)	1	193	100/450 (импульсный режим)	Данная работа
Fe ₂ O ₃	Термическое окисление пленки железа	10	~ 5	250	[30]
CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ /Ag	Осаждение из раствора (золь-гель процесс)	10	~ 100	250	[31]
ZnO/Ag	Осаждение из раствора (золь-гель процесс)	10	905	100/450 (импульсный режим)	Данная работа

до pH = 8 для образования золя и пептизации образующейся суспензии гидрата окиси цинка:



Добавление аммиака происходило при непрерывном перемешивании, реакционная смесь охлаждалась до температуры 20 °C. Образовавшийся золь гидроксида цинка осаждали при центрифугировании, сушили при 80 °C в течение 8 ч и прокаливали, в результате чего происходило образование наночастиц оксида цинка:



Прокаливание проходило в течение 8 часов при температурах 300 °C (образец 1), 400 °C (образец 2), 500 °C (образец 3), 600 °C (образец 4). Состав и структура порошка оксида цинка были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1), а также с помощью рентгеновского фазового анализа (рис. 2). Основная фаза для всех образцов ZnO имеет гексагональную сингонию, в то время как отдельные рефлексы образцов 3 и 4 могут принадлежать фазе ZnO кубической модификации.

В дальнейшем порошок оксида цинка обрабатывали раствором нитрата серебра, просушивали, после чего к порошку добавляли терпениол в качестве связующего компонента. Полученную пасту наносили на диэлектрическую подложку, сделанную из оксида алюминия со специальными платиновыми электродами для измерения

электропроводности и с платиновым нагревателем. Подложка с нанесенной на нее пастой прокаливалась до температуры 750 °C, в результате чего связующий компонент выгорал, и образовывался гель ZnO с добавкой серебра.

2.2. Измерение сенсорных характеристик

Для исследования сенсорных свойств полученных материалов использовали поверочные газовые смеси «сероводород в синтетическом

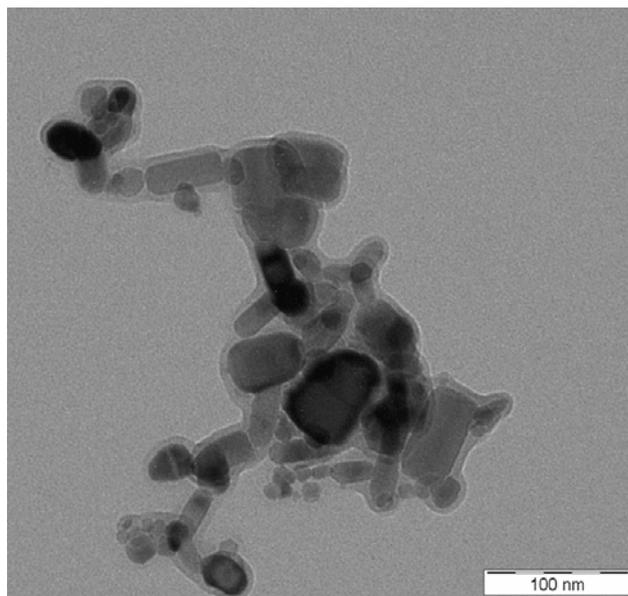


Рис. 1. Изображение порошка оксида цинка, полученное просвечивающей электронной микроскопией

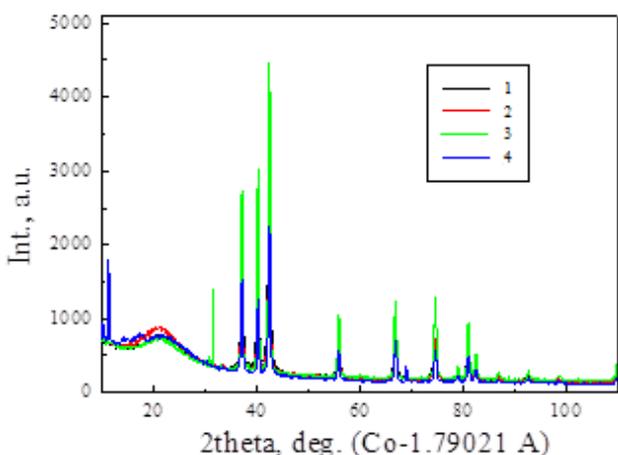


Рис. 2. Рентгенограммы нанопорошков оксида цинка. Образец 1 был прокален при температуре 300 °С, образец 2 – при 400 °С, образец 3 – при 500 °С, образец 4 – при 600 °С Рентгенограммы нанопорошков оксида цинка. Образец 1 был прокален при температуре 300 °С, образец 2 – при 400 °С, образец 3 – при 500 °С, образец 4 – при 600 °С

воздухе» с концентрациями 10 и 200 ppm, которые разбавляли синтетическим воздухом. Общая скорость протока составляла 250 мл/мин. Сенсор, находящийся в металлическом корпусе ТО-8, был помещен в камеру из нержавеющей стали. Его температура устанавливалась с помощью специального электронного устройства на основе известного из предварительных измерений температурного коэффициента сопротивления нагревателя.

Электрическое сопротивление газочувствительного слоя определяли с помощью специ-

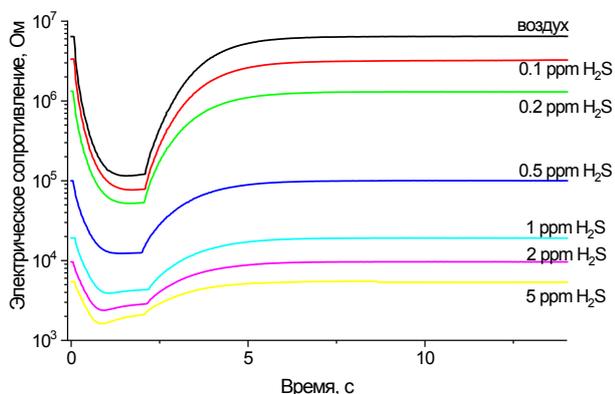


Рис. 3. Электрическое сопротивление сенсора ZnO-Ag в сероводороде различных концентраций при нестационарном температурном режиме на протяжении одного цикла измерений

ального электронного устройства с частотой до 40 Гц и записывали в виде компьютерного файла. Длительность каждого цикла измерений составляла 15 секунд, из которых 2 секунды продолжался нагрев от 100 до 450 °С, а следующие 13 секунд – охлаждение от 450 до 100 °С. Циклы нагрев-охлаждение следовали друг за другом без перерыва. Результаты измерений, полученные в первых пяти циклах, отбрасывались. Для количественного анализа использовали только одну из 575 точек цикла, соответствующую времени 14.95 секунд после начала цикла.

Отклик S вычисляли как отношение электрического сопротивления R_0 в чистом воздухе к электрическому сопротивлению R_g в исследуемой газовой среде:

$$S = R_0/R_g. \tag{3}$$

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 3 показаны зависимости электрического сопротивления ZnO-Ag сенсора от времени на протяжении одного цикла измерений для разных концентраций сероводорода. Как следует из рисунка, увеличение концентрации сероводорода приводит не только к очень значительному увеличению отклика, меняется также и форма кривых.

На рис. 4 показана градуировочная зависимость при определении концентрации сероводорода сенсором ZnO-Ag в нестационарном температурном режиме. Переход от постоянной температуры к нестационарному режиму приводит не только к повышению отклика к сероводороду, но также увеличивает селективность анали-

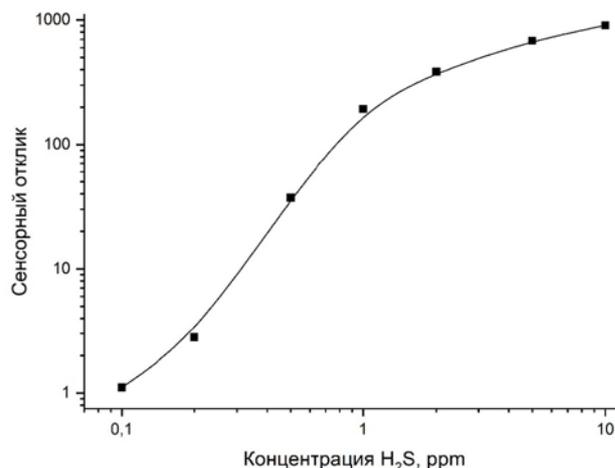
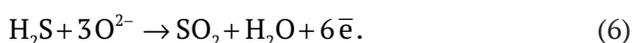
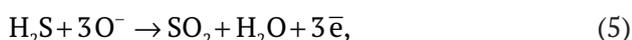
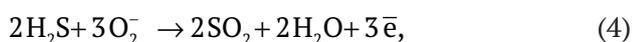


Рис. 4. Градуировочная кривая сенсора ZnO-Ag при определении сероводорода.

за. В табл. 2 приведены перекрестные чувствительности SnO₂-Ag сенсора сероводород/угарный газ, сероводород/водород, сероводород/аммиак. Как следует из табл. 2, ZnO-Ag сенсор, работающий в нестационарном режиме, можно считать высокоселективным, так как его отклики на одинаковые концентрации сероводорода и других газов-восстановителей различаются более чем на 3 порядка величины.

При стационарных температурных режимах перекрестная чувствительность определения сероводорода и других газов-восстановителей (водорода, угарного газа, аммиака) составляла полтора порядка, при переходе к нестационарному режиму перекрестная чувствительность превысила три порядка (табл. 2). Одной из причин повышения чувствительности и селективности при определении сероводорода является временное разделение сорбции газа-аналита и каталитической активности газочувствительного слоя. Импульсный температурный режим позволяет активировать катализатор раньше, чем произойдет десорбция газа-аналита [33]. Данный эффект, судя по всему, играет важную роль, однако не является единственным. Отклик сенсора во многом зависит от общей концентрации носителей заряда. В случае одинакового действия газа-аналита сенсорный отклик будет тем выше, чем меньше носителей заряда присутствовало в полупроводнике до запуска газа-аналита. Нестационарный температурный режим позволяет повысить сопротивление металлоксидного наноматериала на воздухе благодаря эффективной сорбции кислорода. Различные формы хемосорбированного кислорода играют важную роль во взаимодействии с сероводородом:



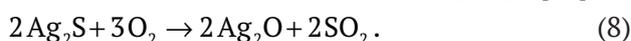
При низких температурах (например, при комнатной), хемосорбированный кислород преимущественно находится в форме O₂⁻, поэтому будет преобладать канал реакции (4). При тем-

пературах, несколько превышающих 200 °С, хемосорбированный кислород переходит в форму O⁻, и преобладать будет канал (5). Дальнейшее повышение температуры (400 °С и выше) приведет к протеканию реакции по каналу (6). Однако окислительно-восстановительный механизм взаимодействия сероводорода с поверхностью полупроводника (4–6) не позволяет проводить селективное определение газов-восстановителей, потому что аналогичные механизмы взаимодействия протекают на поверхности при хемосорбции водорода, угарного газа, аммиака, этанола и так далее.

Сенсоры на основе оксидов металлов с добавками серебра обладают некоторой селективностью к сероводороду даже в тех случаях, если они работают при стационарной температуре. Это связано с процессами обратимого превращения оксида серебра в сульфид, имеющий низкое электрическое сопротивление, в связи с чем этот переход вносит существенный вклад в донорный сенсорный отклик:



Процесс (7) является экзотермическим, и при низких температурах равновесие смещается в сторону образования сульфида серебра. При высоких температурах протекает эндотермический процесс (8) образования оксида серебра [17]:



4. Заключение

В нашей работе были исследованы сенсорные характеристики материала, полученного при добавлении к нанопорошку ZnO оксида серебра (3 % по массе), по отношению к сероводороду и к другим газам-восстановителям (H₂, CO, NH₃). Сенсор был изготовлен по классической золь-гель технологии. Главной задачей работы было сравнение характеристик сенсора в двух режимах: при стационарной температуре и при температурной модуляции. Было показано, что использование режима, при котором сенсор быстро нагревался до 450 °С (2 секунды) и после этого охлаждался до 100 °С (13 секунд), приводило не только к существенному повышению чувствительности, но также и к заметному повышению селективности. Перекрестная чувствительность при определении сероводорода и при определении других газов-восстановителей (водорода, угарного газа, аммиака) составляла примерно три порядка, что позволяет считать данный сенсор высокоселективным.

Таблица 2. Отклики сенсора ZnO+Ag к различным газам

Отклик к 10 ppm H ₂ S	Отклик к 10 ppm CO	Отклик к 10 ppm NH ₃	Отклик к 10 ppm H ₂
905	0.21	0.44	0.87

Таким образом, сенсор на основе ZnO-Ag при работе в импульсном температурном режиме имеет высокую селективность и может быть использован для определения сероводорода в присутствии мешающих компонентов, а также в смесях сероводорода с другими целевыми газами.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Yamazoe N. New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1991;5(1–4): 7–19. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80213-4](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80213-4)
2. Maekawa T., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Sensing behavior of CuO-loaded SnO₂ element for H₂S detection. *Chemistry Letters*. 1991;20(4): 575–578. <https://doi.org/10.1246/cl.1991.575>
3. Tamaki J., Maekawa T., Miura N., Yamazoe N. CuO-SnO₂ element for highly sensitive and selective detection of H₂S. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1992;9(3): 197–203. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(92\)80216-k](https://doi.org/10.1016/0925-4005(92)80216-k)
4. Choi S.-W., Zhang J., Akash K., Kim S. S. H₂S sensing performance of electrospun CuO-loaded SnO₂ nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012;169: 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.054>
5. Zhao Y., He X., Li J., Gao X., Jia J. Porous CuO/SnO₂ composite nanofibers fabricated by electrospinning and their H₂S sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012;165(1): 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.020>
6. Shao F., Hoffmann M. W. G., Prades J. D., Zamani R., Arbiol J., Morante J. R., ... Hernández-Ramírez F. Heterostructured p-CuO (nanoparticle)/n-SnO₂ (nanowire) devices for selective H₂S detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013;181: 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.067>
7. Hwang I.-S., Choi J.-K., Kim S.-J., Dong K.-Y., Kwon J.-H., Ju B.-K., Lee J.-H. Enhanced H₂S sensing characteristics of SnO₂ nanowires functionalized with CuO. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009;142(1): 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.07.052>
8. Katti V. R., Debnath A. K., Muthe K. P., Kaur M., Dua A. K., Gadkari S. C., ... Sahni V. C. Mechanism of drifts in H₂S sensing properties of SnO₂:CuO composite thin film sensors prepared by thermal evaporation. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003; 96(1–2): 245–252. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00532-x](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00532-x)
9. Choi K.-I., Kim H.-J., Kang Y. C., Lee J.-H. Ultrasensitive and ultrasensitive detection of H₂S in highly humid atmosphere using CuO-loaded SnO₂ hollow spheres for real-time diagnosis of halitosis. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014;194: 371–376. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.111>
10. Verma M. K., Gupta V. A highly sensitive SnO₂-CuO multilayered sensor structure for detection of H₂S gas. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012;166–167: 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.076>
11. Vasiliev R. B., Romyantseva M. N., Podguzova S. E., Ryzhikov A. S., Ryabova L. I., Gaskov A. M. Effect of interdiffusion on electrical and gas sensor properties of CuO/SnO₂ heterostructure. *Materials Science and Engineering: B*. 1999;57(3): 241–246. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(98\)00432-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00432-2)
12. Vasiliev R., Romyantseva M., Yakovlev N., Gaskov A. CuO/SnO₂ thin film heterostructures as chemical sensors to H₂S. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1998;50(3): 186–193. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00235-4](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00235-4)
13. Malyshev V. V., Pislyakov A. V. SnO₂-based thick-film-resistive sensor for H₂S detection in the concentration range of 1–10 mg m⁻³. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1998;47(1–3): 181–188. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00021-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00021-5)
14. Lantto V., Mizsei J. H₂S monitoring as an air pollutant with silver-doped SnO₂ thin-film sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1991;5(1–4): 21–25. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80214-5](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80214-5)
15. Harkoma-Mattila A., Rantala T. S., Lantto V., Leppävuori, S. Sensitivity and selectivity of doped SnO₂ thick-film sensors to H₂S in the constant- and pulsed-temperature modes. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1992;6(1–3): 248–252. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(92\)80063-4](https://doi.org/10.1016/0925-4005(92)80063-4)
16. Gong J., Chen Q., Lian M.-R., Liu N.-C., Stevenson R. G., Adami F. Micromachined nanocrystalline silver doped SnO₂ H₂S sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006;114(1): 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.04.035>
17. Ngoc T. M., Duy N. V., Hung C. M., Hoa N. D., Nguyen H., Tonezzer M., Hieu N. V. Self-heated Ag-decorated SnO₂ nanowires with low power consumption used as a predictive virtual multisensor for H₂S-selective sensing. *Analytica Chimica Acta*. 2019;1069: 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.04.020>
18. Kolhe P. S., Koinkar P. M., Maiti N., Sonawane K. M. Synthesis of Ag doped SnO₂ thin films for the evaluation of H₂S gas sensing properties. *Physica B: Condensed Matter*. 2017;524: 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.07.056>
19. Song B.-Y., Zhang M., Teng Y., Zhang X.-F., Deng Z.-P., Huo L.-H., Gao S. Highly selective ppb-level

H₂S sensor for spendable detection of exhaled biomarker and pork freshness at low temperature: Mesoporous SnO₂ hierarchical architectures derived from waste scallion root. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2020;307: 127662. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127662>

20. Sberveglieri G., Gropelli S., Nelli P., Perego C., Valdré G., Camanzi A. Detection of sub-ppm H₂S concentrations by means of SnO₂(Pt) thin films, grown by the RGTO technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1993;15(1–3): 86–89. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(93\)85032-6](https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)85032-6)

21. Keshtkar S., Rashidi A., Kooti M., Askarieh M., Pourhashem S., Ghasemy E., Izadi N. A novel highly sensitive and selective H₂S gas sensor at low temperatures based on SnO₂ quantum dots-C60 nanohybrid: Experimental and theory study. *Talanta*. 2018;88: 531–539. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.099>

22. Hu X., Zhu Z., Chen C., Wen T., Zhao X., Xie L. Highly sensitive H₂S gas sensors based on Pd-doped CuO nanoflowers with low operating temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017;253: 809–817. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.183>

23. Hu Q., Zhang W., Wang X., Wang Q., Huang B., Li Y., ... Zhang Z. Binder-free CuO nanoneedle arrays based tube-type sensor for H₂S gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021;326: 128993. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128993>

24. Diao K., Zhou M., Zhang J., Tang Y., Wang S., Cui X. High response to H₂S gas with facile synthesized hierarchical ZnO microstructures. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015;219: 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.116>

25. Kim S.-J., Na C. W., Hwang I.-S., Lee J.-H. One-pot hydrothermal synthesis of CuO-ZnO composite hollow spheres for selective H₂S detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012;168: 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.01.045>

26. Na H.-B., Zhang X.-F., Zhang M., Deng Z.-P., Cheng X.-L., Huo L.-H., Gao S. A fast response/recovery ppb-level H₂S gas sensor based on porous CuO/ZnO heterostructural tubule via confined effect of absorbent cotton. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019;297: 126816. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126816>

27. Wang L., Kang Y., Wang Y., Zhu B., Zhang S., Huang W., Wang S. CuO nanoparticle decorated ZnO nanorod sensor for low-temperature H₂S detection. *Mater. Sci. Eng. C*. 2012;32(7): 2079–2085. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.05.042>

28. Shewale P. S., Yun K. S. Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO/RGO nanocomposites for room-temperature H₂S gas sensor. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;837: 155527. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155527>

29. Wang X., Li S., Xie L., Li X., Lin D., Zhu Z. Low-temperature and highly sensitivity H₂S gas sensor based on ZnO/CuO composite derived from bimetal metal-organic frameworks. *Ceramics International*. 2020;46(10): 15858–15866. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.133>

30. Balouria V., Kumar A., Samanta S., Singh A., Debnath A. K., Mahajan A., ... Gupta S. K. Nanocrystalline Fe₂O₃ thin films for ppm level detection of H₂S. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013;181: 471–478. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.02.013>

31. Natkaeo A., Phokharatkul D., Hodak J. H., Wisitsoraat A., Hodak S. K. Highly selective sub-10 ppm H₂S gas sensors based on Ag-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ films. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018;260: 571–580. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.134>

32. Liang X., Kim T.-H., Yoon J.-W., Kwak C.-H., Lee J.-H. Ultrasensitive and ultrasensitive detection of H₂S using electrospun CuO-loaded In₂O₃ nanofiber sensors assisted by pulse heating. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015;209: 934–942. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.130>

33. Shaposhnik A., Moskalev P., Sizask E., Ryabtsev S., Vasiliev A. Selective detection of hydrogen sulfide and methane by a single MOX-sensor. *Sensors*. 2019;19(5): 1135. <https://doi.org/10.3390/s19051135>

Информация об авторах

Шапошник Алексей Владимирович, д. х. н., профессор кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1214-2730>.

Звягин Алексей Алексеевич, к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: a.a.zviagin@rambler.ru. ORCID iD: <http://orcid.org/0000-0002-9299-6639>.

Дьяконова Ольга Вячеславовна, к. х. н., Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dyakol@yandex.ru.

Рябцев Станислав Викторович, д. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7635-8162>.

Гхариб Диана, аспирант, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8794-2791>.

Поступила в редакцию 13.08.2021; одобрена после рецензирования 01.09.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3741>

Исследования локализации белка Dps в матрице нитевидного кремния методом растровой электронной микроскопии

Е. В. Паринова¹ ✉, С. С. Антипов^{1,2}, V. Sivakov³, Ю. С. Какулия¹, С. Ю. Требунских¹,
Е. А. Беликов¹, С. Ю. Турищев¹

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

²Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта
ул. Университетская, 1, Калининград 236041, Российская Федерация

³Leibniz Institute of Photonic Technology,
Albert Einstein str. 9, Jena 07745, Germany

Аннотация

Работа посвящена микроскопическим исследованиям морфологии поверхности и внутренней части массивов нитевидного кремния до и после совмещения с наноматериалом природного происхождения бактериальным белком Dps.

Нитевидный кремний формировался методом жидкофазного металл-ассистированного химического травления. Для получения рекомбинантного белка в качестве продуцентов использовались клетки *Escherichia coli*, а очистку осуществляли хроматографически. Совмещение нитевидного кремния с молекулами белка проводилось путем наслаивания в лабораторных условиях с последующим высушиванием. Полученный в результате гибридный материал изучался методом растровой электронной микроскопии с высоким разрешением. Производились исследования развитой поверхности нитевидного массива до и после совмещения с биокультурой. Изучению также подвергались сколы, показывающие детали морфологии внутренней части гибридного материала. Исходные массивы нитевидного кремния имеют резкие границы в поверхностной части и в глубине массива, помимо этого, дополнительные переходные слои не обнаружены. Диаметр нитей кремния составляет около 100 нм, высота более микрометра, в то время как расстояния между нитями составляют несколько сотен нанометров. Формируемые таким образом поры доступны для заполнения белком при осаждении.

Продемонстрирована эффективность применения метода растровой электронной микроскопии для изучения морфологии поверхности гибридного материала «нитевидный кремний – бактериальный белок Dps». Показано, что поры нитевидного массива, обладающего чрезвычайно развитой поверхностью, могут подвергаться совмещению с био-материалом путем осаждения вглубь пустот. Молекулы белка могут при этом достигать дна массива нитевидной матрицы. Полученные результаты демонстрируют возможность активации доступной и управляемо развитой поверхности нитевидного кремния при помощи наноразмерных молекул белка Dps.

Ключевые слова: нитевидный кремний, развитая поверхность, белок ферритин-подобный Dps, растровая электронная микроскопия, совмещение

Благодарности: работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации СП-189.2021.1 для молодых ученых.

Для цитирования: Паринова Е. В., Антипов С. С., Sivakov V., Какулия Ю. С., Требунских С. Ю., Беликов Е. А., Турищев С. Ю. Исследования локализации белка Dps в матрице нитевидного кремния методом растровой электронной микроскопии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 644–648. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3741>

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

© Паринова Е. В., Антипов С. С., Sivakov V., Какулия Ю. С., Требунских С. Ю., Беликов Е. А., Турищев С. Ю., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Parinova E. V., Antipov S. S., Sivakov V., Kakuliia I. S., Trebunskikh S. Yu., Belikov E. A., Turishchev S. Yu. Dps protein localization studies in nanostructured silicon matrix by scanning electron microscopy. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 644–648. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3741>

1. Введение

Массивы нитевидного кремния (Si-NW) являются известным материалом, в том числе наноматериалом, технологии формирования которого хорошо проработаны [1]. Si-NW традиционно привлекает внимание исследователей как материал, обладающий важными свойствами: видимой фотолюминесценцией при комнатной температуре [2] или возможностью использования для генерации водорода [3]. Однако самым главным свойством этого материала является простая и экономичная технология воспроизводимого получения в сочетании с чрезвычайно развитой поверхностью [4], которая доступна для активации при совмещении с многочисленными функциональными материалами, включая нано-биоматериалы природного происхождения. При таком подходе к использованию доступной поверхности массивов нитевидного кремния контролируемой морфологии первостепенными являются вопросы принципиальной возможности совмещения с необходимым материалом.

Белок Dps (ДНК-связывающий белок голодающих клеток) бактерий кишечной палочки *Escherichia coli* (*E.coli*) является представителем бактериальных ферритинов [5]. Размер оболочки бактериального белка Dps составляет около 9 нм. Белковая часть включает 12 одинаковых субъединиц со структурой гомо-додекамера [5, 6]. Молекулы белка Dps способны осуществлять накопление (депонирование) неорганических наночастиц системы железо-кислород [7] внутри полый части диаметром до 5 нм [7, 8]. Таким образом, ферритин Dps является потенциальным контейнером природного происхождения, который может служить для накопления, хранения и адресной доставки наноматериалов. Ранее синхротронным методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения был показан сложный композитный состав наночастицы, который формируется из продуктов окисления ионов Fe^{2+} в ферроксидазных центрах молекул природного Dps, выделенного из бактерий *E.coli*, выращенных аэробно [9]. Более того, методом крио-электронной микроскопии показана возможность формирования одномерных структур молекул Dps [5, 8].

Наконец отметим, что метод растровой электронной микроскопии (SEM) является одним из наиболее востребованных в диагностике раз-

нообразных объектов, включая наноразмерные структуры и биоматериалы. Возможности метода позволяют с высоким латеральным разрешением изучать особенности морфологии объектов самого различного происхождения. Однако вопрос применимости метода SEM для прецизионного изучения гибридных нано-биоматериалов требует экспериментальной проверки в силу сложного состава и структуры таких объектов.

Таким образом, вопрос изучения возможности совмещения массивов нитевидного кремния Si-NW с природным наноматериалом – бактериальным белком Dps является актуальным с точки зрения разработки и применения гибридных материалов, сочетающих неорганические структуры, обладающие заданными свойствами с функциональными наноматериалами природного происхождения. Настоящая работа посвящена применению метода растровой электронной микроскопии высокого разрешения для изучения структур, сформированных в результате совмещения массивов нитевидного кремния с бактериальным белком Dps.

2. Экспериментальная часть

Для получения массивов нитевидного кремния использовался метод металл-ассистированного жидкофазного химического травления [2, 10]. Стандартные подложки кристаллического кремния *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением $\sim 1-5 \Omega/\text{см}$ промывались в 2 % растворе плавиковой кислоты HF в течение 10 с. Далее на поверхность происходило осаждение наночастиц серебра в результате погружения на 30 с очищенных подложек кремния в раствор $AgNO_3$ (0.01 М) и HF (5 М). Следующим этапом было травление подложек в 30 % растворе H_2O_2 и HF (5 М) в течение 180 секунд с последующей промывкой в 65 % растворе HNO_3 (для удаления наночастиц серебра) с дополнительной промывкой в воде в течение 10 минут. Сформированные таким образом структуры высушивались на воздухе в лабораторных условиях.

Рекомбинантный белок Dps получался с использованием клеток *Escherichia coli* BL21*(DE3) в качестве продуцентов. Клетки *E.coli* были трансформированы плазмидой pGEM_dps. В работе [5] приведены подробные сведения о биосинтезе белка, его последующем выделении и очистке. Раствор белковых молекул имел концентрацию

2 мг/мл в исходном буфере 10 мМ NaCl, 50 мМ tris-HCl (pH 8.0) и 0.1 мМ EDTA.

Молекулы белка осаждались на поверхность сформированных и предварительно исследованных массивов Si-NW наслаиванием 10 мкл раствора. После чего полученная структура высушивалась в лабораторных условиях, промывалась деионизированной водой (вытягиванием) с целью удаления остаточных солей и вновь высушивалась при тех же условиях.

Морфология поверхностей исходного массива Si-NW и гибридной структуры на его основе с наслаиванием белком, а также сколы гибридной структуры исследовались методом растровой электронной микроскопии. Использовался микроскоп Carl Zeiss ULTRA 55 в режиме регистрации вторичных электронов с малыми значениями ускоряющих напряжений 2, 3 и 5 кВ, необходимыми для работы с био-структурами.

Для оценки площадей, занимаемых нитевидным массивом и пустотами, а также степени заполнения массивов молекулярной культурой использовался программный пакет Image J.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена морфология исходной поверхности нитевидного кремния. Отмечены наибольшие по значению широкие пустоты V1–V6, которые образовались в результате травления. Ширина таких пор составляет до 737 нм. В то же время наблюдаются поры с шириной менее 100 нм.

Отметим, что края массивов нитей резкие, при этом сами массивы Si-NW имеют морфологические особенности размерами менее 50 нм

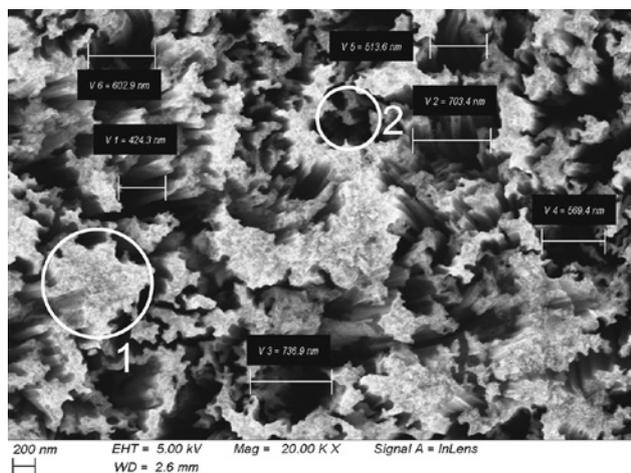


Рис. 1. Морфология поверхности исходного массива нитевидного кремния. Определены размеры пустот (пор) наибольшей ширины

как результат локальных процессов травления, не стимулированных наночастицами серебра [2, 10]. Заметных морфологически переходных слоев в исходном массиве нитевидного кремния не наблюдается. Для оценки в латеральной проекции обозначены площади, которые учитывались при расчете: 1 – поверхность массивов нитей, включая доступные для наблюдения боковые части стенок пор; 2 – пустоты (поры). Количественно соотношение площадей участков типа 1 и типа 2 составляет 48 к 52 %.

На рис. 2 представлены результаты совмещения массивов нитевидного кремния с белком Dps после высушивания в лабораторных условиях. Прежде чем обсудить результат совмещения, обратим внимание на то, что скол гибридной структуры (рис. 2 б) дает представление о морфологии отдельных нитей и их высоте в целом. Отметим, что боковые поверхности нитей морфологически схожи с поверхностью участков массивов. Особенно это заметно для участков непротравленной поверхности (например, см. выделенную область 1 на рис. 1). Высота практически вертикальных нитей составляет более микрометра (рис. 2 б). Следовательно, и глубина пустот (пор), доступных для заполнения молекулами белка, превышает микрометр. При этом отдельно взятые нити, которые, с другой стороны, мы можем рассматривать как стенки пустот (пор), однородны.

Малые ускоряющие напряжения, используемые при регистрации данных (приведены на рисунках), оказались достаточными для формирования изображений (рис. 2) морфологии гибридных био-структур достаточной резкости и степени детализации.

На рис. 2 явно заметно, что пустоты между нитями массива Si-NW заполнены белком. Области 1 (как и на рис. 1) отмечают поверхность непротравленных участков, в том числе непокрытых осажденной молекулярной культурой. В то же время области 2 явно содержат морфологически выраженные участки, соответствующие остаточным объемам молекулярной культуры, которые находятся в пустотах после высушивания гибридных структур в лабораторных условиях и вакуумирования в рабочей камере микроскопа. В самом деле, материал, который заполняет поры, морфологически более однороден, чем поверхность (стенки) нитей кремния, и располагается именно в доступных для осаждения (совмещения) пустотах. На рис. 2 б отдельно отмечена область 3, подтверждающая

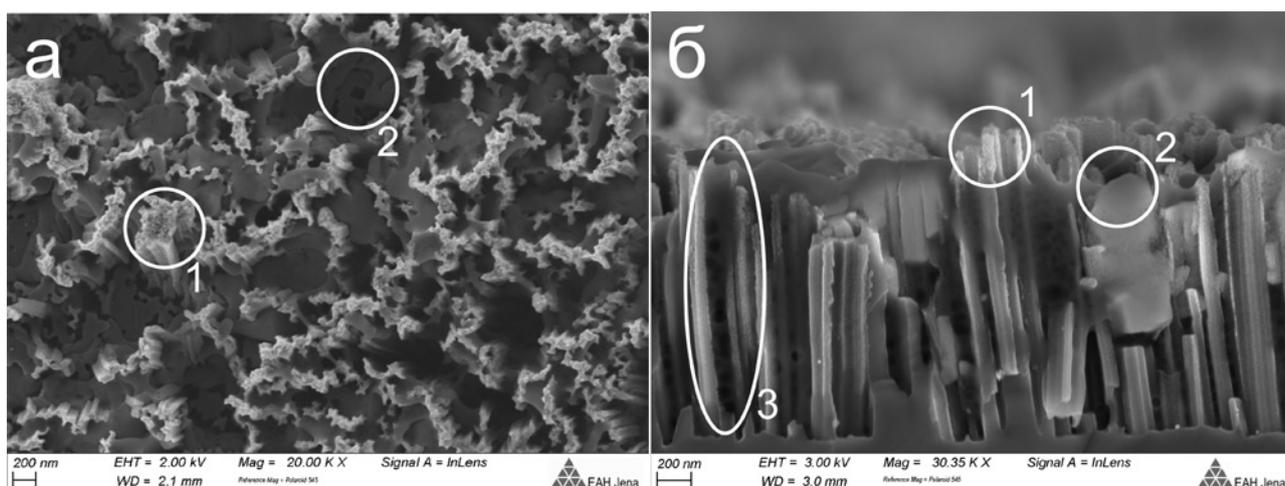


Рис. 2. Морфология (а) – поверхности и (б) – внутренней части (скола) массива нитевидного кремния после совмещения с белком Dps

факт заполнения молекулярной культурой всего объема поры. Оценка соотношения незаполненных участков поверхности (1) и покрытия белка (2) составляет 30 и 70 % общей площади участка микроскопического изображения поверхности. Этот факт подтверждает успешность проведенного впервые совмещения нано- биоматериала молекулярной культуры белка Dps с доступной развитой поверхностью массива нитевидного кремния.

4. Выводы

Впервые проведено совмещение нано- биоматериала молекулярной культуры белка Dps с доступной развитой поверхностью массива нитевидного кремния. Методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения показано, что молекулы ферритина Dps могут успешно проникать в поры кремния субмикронного размера, заполняя их и покрывая высокоразвитую поверхность массива нитей кремния в целом. Подобный подход может быть использован при функционализации поверхности массивов нитевидного кремния посредством использования молекул ферритина в качестве контейнеров нанометрового размера для задач адресной доставки материалов и формирования функциональных гибридных нано- биоматериалов в целом.

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. Xiao Yu, Yuchen Wang, Hong Zhou, Yanxiang Liu, Yi Wang, Tie Li, Yuelin Wang. Top-down fabricated silicon-nanowire-based field-effect transistor device on a (111) silicon wafer. *Small*. 2013;9(4): 525–530. <https://doi.org/10.1002/sml.201201599>
2. Sivakov V. A., Voigt F., Berger A., Bauer G. and Christiansen S. H. Roughness of silicon nanowire sidewalls and room temperature photoluminescence. *Phys. Rev. B*. 2010;82: 125446. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125446>
3. Ming T., Turishchev S., Schleusener A., Parinova E., Koyuda D., Chuvankova O., Schulz M., Dietzek B., Sivakov V. Silicon suboxides as driving force for efficient light enhanced hydrogen generation on silicon nanowires. *Small*. 2021;17: 2007650. <https://doi.org/10.1002/sml.202007650>
4. Ravi P. Srivastava, Dahl-Young Khang. Structuring of Si into multiple scales by metal-assisted chemical etching. *Advanced Materials*. 2021;33(47): 2005932. <https://doi.org/10.1002/adma.202005932>
5. Almiron M., Link A. J., Furlong D., Kolter R. A novel DNA-binding protein with regulatory and protective roles in starved *Escherichia coli*. *Genes & Development*. 1992;6: 2646–2654. <https://doi.org/10.1101/gad.6.12b.2646>
6. Dubrovin E. V., Dadinova L. A., Petoukhov M. V., Soshinskaya E. Yu., Mozhaev A. A., Klinov D. V., Schaffer T. E., Shtykova E. V., Batishchev O. V. Spatial organization of Dps and DNA–Dps complexes, *Journal of Molecular Biology*. 2021;433(10): 166930. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2021.166930>
7. Antipov S., Turishchev S., Purtov Yu., Shvyreva U., Sineelnikov A., Semov Yu., Preobrazhenskaya E., Berezhnoy A., Shusharina N., Novolokina N., Vakh-

tel V, Artyukhov V., Ozoline J. The oligomeric form of the Escherichia coli Dps protein depends on the availability of iron ions. *Molecules*. 2017;22(11): 1904. <https://doi.org/10.3390/molecules22111904>

8. Antipov S. S., Pichkur E. B., Praslova N. V., Preobrazhenskaya E. V., Usoltseva D. S., Belikov E. A., Chuvankova O. A., Presnyakov M. Yu., Artyukhov V. G., Ozoline O. N., Turishchev S. Yu. High resolution cryogenic transmission electron microscopy study of Escherichia coli Dps protein: first direct observation in quasinative state. *Results in Physics*. 2018;11: 926–928. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.10.059>

9. Turishchev S. Yu., Antipov S. S., Novolokina N. V., Chuvankova O. A., Melekhov V. V., Ovsyanikov R., Senkovskii B. V., Timchenko A. A., Ozoline O. N., Domashevskaya E. P. A soft X-ray synchrotron study of the charge state of iron ions in the ferrihydrite core of the ferritin Dps protein in Escherichia coli. *Biophysics*. 2016;61(5): 705–710. <https://doi.org/10.1134/S0006350916050286>

10. Huang Z., Shimizu T., Senz S., Zhang Z., Zhang X., Lee, W., ... Gösele U. Ordered arrays of vertically aligned [110] silicon nanowires by suppressing the crystallographically preferred <100> etching directions. *Nano Letters*. 2009;9(7): 2519–2525. <https://doi.org/10.1021/nl803558n>

Информация об авторах

Парина Елена Владимировна, к. ф.-м.н., н. с. совместной лаборатории «Электронное строение твердого тела» Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: parinova@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2817-3547>.

Antipov Сергей Сергеевич, д. б. н., доцент кафедры биофизики и биотехнологии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ss.antipov@gmail.com.

Владимир Сиваков, PhD, руководитель группы, Leibniz Institute of Photonic Technology, Jena, Germany; e-mail: vladimir.sivakov@leibniz-ipht.de. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3272-501X>.

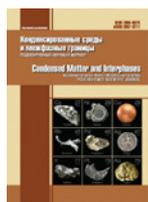
Какулия Юлия Сергеевна, ведущий инженер кафедры общей физики, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kakuliia@phys.vsu.ru.

Требунских Сергей Юрьевич, к. ф.-м. н., н. с. совместной лаборатории «Электронное строение твердого тела» Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tsu@phys.vsu.ru.

Беликов Евгений Александрович, инженер совместной лаборатории «Электронное строение твердого тела» Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tsu@phys.vsu.ru.

Турищев Сергей Юрьевич, д. ф.-м. н., доцент, и.о. заведующего кафедрой общей физики, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; e-mail: tsu@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>.

Поступила в редакцию 01.09.2021; одобрена после рецензирования 15.10.2021; принята к публикации 15.11.2021; опубликована онлайн 25.12.2021.



Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

АННОТАЦИИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3664>

Kinetic regularities of electrochemical oxidation of the methionine anion on platinated platinum

E. V. Bobrinskaya, A. V. Vvedenskii, E. Yu. Sheremetova, A. I. Frolova

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The purpose of this study was the determination of the kinetic regularities of the methionine electrooxidation process on the Pt(Pt) electrode in an aqueous-alkaline medium.

The main kinetic regularities of the methionine anion electrooxidation process were determined using by the methods of cyclic voltammetry, coulometry, and electrochemical impedance spectroscopy. The concentration of methionine in the alkaline solution before and after anodic oxidation was determined spectrophotometrically using spectrophotometer UNICO 2800. The measurements were carried out at room temperature both in an argon atmosphere and in an aerated aqueous solution. The results of voltammetric measurements were adjusted for the limiting oxygen recovery current and the charging current of the double electric layer.

The range of potentials of the electrochemical activity of the methionine anion on the Pt(Pt) electrode, the number of electrons involved in the anode process, and its kinetic scheme were determined. The main product of the electrooxidation of methionine in an alkaline medium on Pt(Pt) was the methionine sulfoxide anion. It was shown that the electrooxidation of the methionine anion on Pt (Pt) was carried out from the adsorbed state and was irreversible.

Keywords: Amino acid, Methionine, Platinum, Voltammetry, Electrooxidation, Anodic process

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3665>

Entropy features of the PeTa effect during phase transformations of water

G. S. Bordonskiy

Institute of Natural Resources, Ecology, and Cryology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 16 a Nedorezova ul., Chita 672014, Russian Federation

Abstract

The article discusses a hypothesis put forward by V. A. Tatarchenko and M. E. Perelman. According to it, the first order phase transition during vapour condensation or melt crystallisation (PeTa effect) is accompanied by the appearance of nonthermal radiation of the media. The generally accepted point of view is that the latent heat of phase transformation can only be released in the form of heat. When the authors of the hypothesis tried to prove the existence of the effect of nonthermal radiation and considered the facts confirming it, they did not take into account the peculiarities of the initial and final states of the medium (i.e. their entropy). To clarify the physics of the process of liquid crystallisation and to consider the possibility of nonthermal radiation, we studied the peculiarities of water crystallisation and the formation of ice. This is the process the authors referred to in order to prove their hypothesis. It was shown that in various experiments, it is necessary to consider both the state (structure) of the initial water samples and the formed ice, which can consist of various crystalline modifications with chaotic packing. These features of initial and final states, i.e. the entropy of water and ice samples in real experiments and under observed natural phenomena, make it more difficult to assess the characteristics of a possible radiation. The entropy of the initial and final states was determined by the procedure of the system preparation and the peculiarities of the phase transition dynamics. Its values depend on macroscopic parameters, as well as on the microstructure of the media, the determination of which is a very challenging task in each specific case. In addition, in many cases, we have to deal with metastable media, for which it is necessary to take into account the influence of fluctuations on the process of the phase transition. Therefore, the concepts of equilibrium thermodynamics are not applicable to them. However, these are the media where non-heat radiations may occur in accordance with the laws of self-organisation in nonlinear weakly nonequilibrium objects. This work shows a method for preparing low-entropy medium with its subsequent phase transformation into ice. To do so we conducted an experiment which involved freezing concentrated alcohol in order to obtain deeply supercooled water. It appears that to find the characteristics of the PeTa radiation it is necessary to take into account the entropy constraints for each specific case, which will allow assessing the spectrum of possible non-heated radiations and their characteristics.

Keywords: Phase transition, Non-heat radiation, Supercooled water, Entropy

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3666>**Cylindrical model of electrochromic colouration of hydrated vanadium pentoxide thin films with point contacts****P. P. Boriskov¹, S. V. Burdyukh^{1,2}, O. Ya. Berezina¹**¹*Petrozavodsk State University, 33 Lenina prospekt, Petrozavodsk 185910, Russian Federation*²*Institute of Geology of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences 11 Pushkinskaya ul., Petrozavodsk 185910, Russian Federation***Abstract**

This article analyses experiments on the kinetics of the internal electrochromism of thin (micron) films of hydrated vanadium pentoxide xerogel with point contacts. It describes a cylindrical model of electrochromic colouration, which was used to evaluate the concentration of the colour centres in the initial film and after additional hydrogenation of this film by plasma-immersion ion implantation.

When we compared the calculated values of the concentration of colour centres with the equilibrium concentration of protons in the xerogel, we saw that the mobility of the protons migrating from the depth of the film to the cathode region, which are involved in the electrochemical reaction, was not a determinant of the electrochromism kinetics.

The rate of electrochromic colouration could be increased by the formation of layered film structures based on hydrated vanadium pentoxide, which have increased overall electron conductivity and, as a consequence, low faradaic resistance of the electrochromic cathodic reaction.

Keywords: Electrochromism, Hydrated vanadium pentoxide, Plasma-immersion ion implantation, Ion current kinetics

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3667>**High-temperature spectrophotometry of indium chloride vapours as a method of study of the In – Se system****N. Yu. Brezhnev, A. V. Kosyakov, A. V. Steich, A. Yu. Zavrzhnov***Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation***Abstract**

The goals of this work are as follows: (a) searching for a method of study of the In – Se system taking into account the specified problems and difficulties, (b) choosing a way for the instrumental implementation of this method, and (c) obtaining experimental evidence that this method and its implementation are promising.

The choice of the In – Se system is related to the fact that indium selenides, layered structures and semiconductor phases with stoichiometric vacancies, are promising from the point of view of materials science. This choice is also related to the use of binary precursors for the synthesis of heterostructures based on CIS compounds.

We studied the possibility of applying the auxiliary component method using the equilibrium with the participation of indium chloride vapours which were made to contact the condensed phases of the In – Se system. Equilibrium was achieved using high-temperature spectrophotometry of the vapour phase. The experiment had two stages. During the first stage we determined the absorption characteristics of the InCl₃ vapour. During the second stage we studied the heterogeneous equilibrium of the unsaturated indium chloride vapour with several phases of the In – Se system. Over the course of the study, we determined the molar attenuation coefficients of the InCl₃ vapour and plotted the temperature dependences of the value K_p^* .

It was found that the phase composition of the alloys significantly influences the position of the corresponding lines on the $K_p^* - T$ diagram, which proves the possibility of using the suggested auxiliary component method in its specific instrumental (spectrophotometric) implementation in order to study the In – Se system. We also showed the additional possibilities of using this method for plotting $T-x$ diagrams of binary systems in such high-temperature areas where the binary solid phase is in equilibrium with the melt. This application of the method is related to the solubility of a vapour of an auxiliary component (chlorine in the form of indium chlorides) in the melts of binary phases (indium selenides).

Keywords: High-temperature spectrophotometry, In – Se system, Phase diagram, Heterogeneous equilibria, Indium chlorides

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3668>**Nonlinear optical properties of single-walled carbon nanotubes/water dispersed media exposed to laser radiation with nano- and femtosecond pulse durations****P. N. Vasilevsky^{1,2}, M. S. Saveliev^{1,2,3}, S. A. Tereshchenko^{1,2}, S. V. Selishchev¹, A. Yu. Gerasimenko^{1,2,3}**¹*National Research University of Electronic Technology, 1 Shokina pl., Zelenograd, Moscow 124498, Russian Federation*²*Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, 32a Leninsky pr., Moscow 119991, Russian Federation*³*I. M. Sechenov First Moscow State Medical University, 8-2 Trubetskaya ul., Moscow 119991, Russian Federation***Abstract**

The constant increase in the power of laser systems and the growth of potential fields for the application of lasers make the problem of protecting sensitive elements of electro-optical systems and visual organs from high-intensity radiation an urgent issue. Modern systems are capable of generating laser radiation in a wide range of wavelengths, durations, and pulse repetition rates. High-quality protection requires the use of a universal limiter capable of attenuating laser radiation, not causing colour distortion, and having a high transmission value when exposed to low-power radiation. For this, dispersed media based on carbon nanotubes with unique physicochemical properties can be used. Such media have constant values of their absorption coefficient and refractive index when exposed to low-intensity laser radiation and change their properties only when the threshold value is reached.

The aim of this work was the study of the nonlinear optical properties of an aqueous dispersion of single-walled carbon nanotubes exposed to nano- and femtosecond radiation. For the characterization of the studied medium, Z-scan and fixed sample location experiments were used. The optical parameters were calculated using a threshold model based on the radiation transfer equation.

As a result of the experiments, it was shown that the aqueous dispersion of single-walled carbon nanotubes is capable of limiting radiation with wavelengths from the visible and near-IR ranges: nano- (532, 1064 nm) and femtosecond (810 nm). A description of nonlinear optical

effects was proposed for when a medium is exposed to radiation with a nanosecond duration due to reverse saturable absorption and two-photon absorption. When the sample exposed for a femtosecond duration the main limiting effect is spatial self-phase modulation. The calculated optical parameters can be used to describe the behaviour of dispersions of carbon nanotubes when exposed to radiation with different intensities. The demonstrated effects allow us to conclude that it is promising to use the investigated media as limiters of high-intensity laser radiation in optical systems to protect light-sensitive elements.

Keywords: Laser radiation Limiters, Nano- and femtosecond radiation, Carbon nanotubes, Reverse saturable absorption, Spatial self-phase modulation, Z-scan, Radiation transfer equation

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3669>

Formation of a quasi-equilibrium domain structure of crystals of the TGS group near T_c

O. M. Golitsyna, S. N. Drozhdin

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

In the temperature range $\Delta T \approx 321 \text{ K} \div 322 \text{ K}$, the kinetics of the nonequilibrium domain structure of triglycine sulphate crystals, both pure and with specially introduced defects, has been studied by means of piezoresponse force microscopy technique. The temporal change in the domain structure as a set of regions with a scalar order parameter of $P(r, t) = +1$ and -1 for oppositely polarized domains was analysed by the behaviour of the space-time correlation function $C(r, t) = \langle P(r, t)P(0, t) \rangle$. At different distances from the Curie point T_c , the characteristic length L_c , as a scale measure of the average domain size, increases with time according to the power law $L_c(t) \sim (t - t_0)^{\alpha}$. A decrease of the exponent α with distance from T_c can be a consequence of the transition of the domain structure of TGS crystals from a non-conservative state to a conservative one.

Keywords: Piezoresponse atomic force microscopy, Triglycine sulfate, space-time correlation function, Characteristic length, Time dependences, Power law

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3670>

Electrodialysis of a sodium sulphate solution with experimental bentonite-modified bipolar membranes

O. A. Kozaderova¹, K. B. Kim¹, P. E. Belousov², A. V. Timkova¹, S. I. Niftaliev¹

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, 19 Revolutsii pr., Voronezh 394036, Russian Federation

²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences 35 Staromonetny pereulok, Moscow 119017, Russian Federation

Abstract

The aim of this work is to study the characteristics of the electrodialysis of a sodium sulphate solution with experimental bipolar membranes based on the MA-41 anion exchange membrane and a liquid sulphonated cation-exchanger modified with bentonite clays. The conversion of sodium sulphate was conducted by electrodialysis with bipolar membranes obtained by applying a liquid sulphonated cation-exchanger containing particles of bentonite clay to the MA-41 anion-exchange membrane.

To increase the performance of membranes in terms of hydrogen and hydroxyl ions, we carried out organomodifications of bentonite with alkyltrimethylbenzylammonium chloride and stearic acid at various concentrations. The bipolar membrane with the addition of bentonite modified with alkyltrimethylbenzylammonium chloride (2 wt%) showed a higher performance in terms of H^+ -ions. The bipolar membrane with bentonite modified with stearic acid (3 wt%) added to its cation-exchange layer is the most effective in terms of obtaining a flux of OH^- -ions. It was shown that a combination of alkyltrimethylbenzylammonium chloride (2 wt%) and stearic acid (3 wt%) used to modify bentonite can increase the performance of the bipolar membrane during the conversion of sodium sulphate, both in terms of the acid and alkali.

Keywords: electrodialysis, bipolar membrane, modification, bentonite, organobentonite, sodium sulphate, acid, alkali

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3671>

Statistical approach to the process of tunnel ionisation of impurity centres near the heterointerface

T. T. Muratov

Nizami Tashkent State Pedagogical University, 27 Bunyodkor ul., Tashkent 100185, Uzbekistan

Abstract

To date, the processes of tunnel ionisation of impurities near the interface between two different semiconductors have been comprehensively studied. The most important parameters of the contact electron states of impurities have been determined. However, the calculated expressions for these parameters have been of local nature, as applied to individual impurities. Meanwhile, it is easy to understand that a number of processes, such as the flow of charge carriers and their diffusion through a heterojunction, are clearly statistical in nature. The same applies to the processes of tunnel ionisation of shallow and/or deep impurities near the interface. A statistical approach to the calculation of the parameters of tunnel ionisation of impurities broadens the opportunities for obtaining fundamental information regarding surface electron states.

The aim of this work was to use a statistical approach to study the effect of the heterointerface on the energy spectrum of shallow and deep centres. For this purpose, the expansion of the reflected quasi-classical wave function within the complete system of spherical harmonics and the subsequent extraction of the zero harmonic amplitude (s -component) was used to estimate the minimum distance from the impurity to the heterobarrier and to specify the limitations of the applicability of the results obtained in other works. The article analyses the conditions of the quasi-classical approximation which are used to estimate the order of the value for the minimum height of the potential barrier (pit).

This work (with due consideration given to the minimum distance estimate) presents averaged formulas obtained for the energy shift of the ground state and the lifetime of the quasi-stationary state depending on the distance from the heterobarrier. Some qualitatively new considerations can also be found in the article. The distribution of impurity centres near the heterobarrier is assumed to be uniform. The article discusses the

role of electron transitions in causing the buffer field effect for both shallow and deep centres. The focus of the article is on the estimates of various physical parameters characterising electron transitions near the heterobarrier.

Keywords: Heterobarrier, Tunnelling, Shallow and deep centres, Energy shift of the ground state, Lifetime

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3672>

Anodic behaviour of manganese germanide Mn_3Ge_3 in a sodium sulphate aqueous solution

I. L. Rakityanskaya, D. A. Myasnikov, A. B. Shein

Perm State National Research University, ul. Bukireva 15, Perm, 614990 Russian Federation

Abstract

Germanides are an interesting class of two-component systems which consist of metal and germanium. They are similar in their structure with silicides but have the specific properties. The target of the investigation was finding the main anodic electrochemical behaviour mechanisms for magnesium germanide Mn_3Ge_3 in an Na_2SO_4 aqueous solution.

Electrochemical behaviour of manganese germanide obtained by Czochralski method was investigated by polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy methods and accomplished by microscopy data. Individual manganese and germanium were investigated in the same way for comparison. It was established that in the anodic oxidation process germanium is the potential-determining component. The passivation process associated with the formation of surface oxide films was accomplished by the current density oscillations appearing due to the bad adhesion of oxide film to the surface of the sample, its imperfection and discontinuity. The nature of oxide film formed in the polarization process was partially established. The dependence of the anodic behaviour of the sample on the sulphate concentration was established: in the diluted solutions the passivation occurs at more positive potentials than in the concentrated. This phenomenon can be explained by the different mechanisms of anodic oxidation in the solutions of different concentrations.

Keywords: Manganese, Germanium, Manganese germanide, Oxide films, Anodic oxidation, Impedance spectroscopy

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3673>

Complexation processes in “ $PbCl_2-N_2H_4CS$ ” aqueous solutions during deposition of lead sulphide films

V. N. Semenov¹, V. V. Volkov², N. V. Pereslytskikh¹

¹*Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation*

²*Voronezh State Technical University, 14 Moskovsky pr., Voronezh 394026, Russian Federation*

Abstract

In this study, we proposed a new approach to assessing the processes of complexation in aqueous solutions using the example of the interaction of lead chloride with thiourea. The goal of this study was the investigation of processes of complexation in “ $PbCl_2-N_2H_4CS$ ” aqueous solutions and determination of the regions of dominance of thiourea coordination compounds, which are precursors during the deposition of lead sulphide films.

Based on the diagrams and cross section lines of equal fractions constructed in three-dimensional space, the regions of dominance of all complex forms existing in the studied solution were found. Such a graphic image is the most informative, since it allows selection of the concentration ranges of the predominance of certain coordination compounds, especially thiourea complexes, which are precursors during the deposition of lead sulphide films. It was shown that an increase in the concentration of N_2H_4CS led to an increase in the total fraction of thiourea complexes: for a twofold excess of N_2H_4CS its fraction was 0.25, for a threefold excess it was 0.35, for a fourfold excess it was 0.5, for a fivefold excess it was 0.7.

Keywords: Distribution diagrams, Complexation, Thiourea, Lead chloride, Coordination compounds

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3674>

Synthesis, structure, and photo-Fenton activity of $PrFeO_3-TiO_2$ mesoporous nanocomposites

A. S. Seroglazova^{1,2}, M. I. Chebanenko², V. I. Popkov²

¹*Saint-Petersburg State Institute of Technology, 26 Moskovsky pr., Saint Petersburg 190013, Russian Federation*

²*Ioffe Institute, 26 Politekhnikeskaya str., Saint Petersburg 194021, Russian Federation*

Abstract

Porous nanocomposites based on $PrFeO_3-TiO_2$ were synthesized using the glycine-nitrate combustion method with different values of mass content of TiO_2 (0–7.5 %) and subsequent heat treatment in air. The results of X-ray phase analysis and Raman spectroscopy confirmed the presence of ultradispersed TiO_2 , structurally close to that of anatase. The morphology, specific surface area, and porous structure of the obtained powders were characterized by scanning electron microscopy and adsorption-structural analysis, the results of which showed that the samples had a foam-like mesoporous structure. The specific surface area and the average pore size were in the ranges of 7.6–17.8 m^2/g and 7.2–15.2 nm, respectively, and varied depending on the TiO_2 content. The optical properties of the nanocomposites were studied by UV-visible diffuse reflection spectroscopy, the energy of the band gap was calculated as 2.11–2.26 eV. The photocatalytic activity of $PrFeO_3-TiO_2$ nanocomposites was investigated in the process of photo-Fenton-like degradation of methyl violet under the action of visible light. It was shown that the maximum reaction rate constant was 0.095 min^{-1} , which is ten times higher than the value for the known orthoferrite-based analogs. The obtained photocatalysts were also characterized by their high cyclic stability. Based on the studies carried out, the obtained porous $PrFeO_3-TiO_2$ nanocomposites can be considered to be a promising basis for photocatalysts applied in advanced oxidative processes of aqueous media purification from organic pollutants.

Keywords: Solution-combustion synthesis; Praseodymium orthoferrite; Titanium Oxide; Nanocomposites; Photocatalysts; Fenton-like reactions

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3675>**Pd–Pb nanoscale films as surface modifiers of Pd,Cu alloy membranes used for hydrogen ultrapurification****A. A. Skrynnikov¹, A. I. Fedoseeva¹, N. B. Morozova¹, A. I. Dontsov^{2,3}, A. V. Vvedensky¹, O. A. Kozaderov¹**¹Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation²Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, 9 Leninsky pr., Moscow 119334, Russian Federation³Voronezh State Technical University, 84 ul. 20-Letiya Oktyabrya, Voronezh 394006, Russian Federation**Abstract**

The purpose of the article is to reveal the role of the thickness of the layer of the lead-palladium alloy deposited on a copper-palladium membrane in the processes of cathodic injection and the anodic extraction of atomic hydrogen.

The objects of the study were ~ 4 μm thick copper-palladium film electrodes obtained by magnetron sputtering of a target with a composition of 56 at. % Cu and 44 at. % Pd. The studies were carried out by cyclic voltammetry and double step anodic-cathodic chronoamperometry in a deaerated 0.1 M H₂SO₄ aqueous solution. The calculation of the parameters of hydrogen permeability for samples of finite thickness was carried out by mathematical modelling.

Cathodic injection and anodic extraction of atomic hydrogen were used to study the effect of the surface modification of the foil membrane of a Pd-Cu solid solution on the diffusion and kinetic parameters of hydrogen permeability.

It was found that even a small addition of Pd-Pb (a 2 nm thick film) leads to a decrease in the concentration of atomic hydrogen and the diffusion coefficient in the foil. With an increase in the thickness of the coating there is an increase in the diffusion parameters of the hydrogen injection and extraction processes. However, the hydrogen permeability does not reach the level of the unmodified alloy. The main kinetic parameter, the hydrogen extraction rate constant, changes nonlinearly with an increase in the thickness of the coating.

Keywords: Pd-Cu and Pd-Pb solid solutions, Film electrodes, Cathodic injection and anodic extraction of atomic hydrogen, Hydrogen permeability

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3676>**Synthesis of chitosan and N-vinylimidazole graft-copolymers and the properties of their aqueous solutions****A. V. Sorokin^{1,2}, M. G. Kholyavka^{1,3}, M. S. Lavlinskaya²**¹Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation²Voronezh State University of Engineering Technologies, 19 Prospekt Revolyutsii, 394036 Voronezh, Russian Federation³Sevastopol State University 33 Universitetskaya ul., Sevastopol 299053, Russian Federation**Abstract**

The aim of this work is to synthesise chitosan and N-vinylimidazole graft-copolymers of various compositions and to study the properties of their aqueous solutions.

Chitosan and N-vinylimidazole graft-copolymers were obtained by solution polymerisation in the presence of a ceric ammonium nitrate redox initiator. The synthesised graft copolymers were characterised by FTIR to determine their compositions and the grafted side chains of poly-N-vinylimidazole were characterised by gel permeation chromatography to determine their molecular weights and polydispersity indices. It was established that the obtained products are characterised by high values of yield and grafting efficiency and low values of the polydispersity index. It was found that when the content of the N-vinylimidazole links is above 57 wt%, the synthesised graft copolymers are water-soluble. Aqueous solutions of the obtained copolymers were characterised using dynamic light scattering, transmission electron microscopy, and laser Doppler microelectrophoresis. The study showed that macromolecules of graft copolymers in aqueous solutions have stimuli-sensitive properties with respect to the medium reaction and at a concentration above 10⁻² wt% are characterised by a tendency to self-association forming core-crown aggregates, the geometry of which depends on the molecular masses of the grafted chains. Associates of macromolecules in solutions are characterised by positive values of the electrokinetic potential, the values of which also depend on the medium reaction. Thus, it was found that the ceric ammonium nitrate initiator allows obtaining chitosan and N-vinylimidazole graft-copolymers showing stimuli-sensitive properties in aqueous solutions and prone to self-association at concentrations above 10⁻² wt%.

Keywords: Graft copolymers, Aqueous solutions of polymers, Stimuli sensitivity, chitosan, N-vinylimidazole

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3677>**Synthesis and properties of nanosized ZnO/wood composite****E. V. Tomina^{1,2}, A. A. Pavlenko², A. I. Dmitrenkov¹, S. A. Neminushchaya¹**¹Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G. F. Morozov, 8 Timiryazeva ul., Voronezh 394087, Russian Federation²Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation**Abstract**

The aim of the study was to synthesise a ZnO/silver birch wood (*Bétula péndula*) nanocomposite and evaluate its physical and mechanical properties in comparison with an unmodified natural polymer.

Using the sol-gel method, we synthesised almost spherical impurity-free zinc oxide nanoparticles with a predominant particle size of about 20 nm. Amorphous hydrated Zn(OH)₂ was impregnated into the wood material at the gel formation stage. It resulted in the reaction of zinc hydroxide decomposition with the formation of ZnO nanoparticles in the wood as a nanoreactor.

The hydrophobic properties of the surface of ZnO/silver birch wood nanocomposite improved significantly (the contact angle of wetting doubled). Its moisture and water resistance decreased (2-5 times and 30%, respectively). The nanocomposite also showed less swelling in the radial (8-10 times) and tangential (2.6-10 times) directions in comparison with natural wood.

Keywords: Zinc oxide, Sol-gel synthesis, Nanoparticles, Silver birch wood (*Bétula péndula*), Impregnation, Modification

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3678>**Hydrothermal assisted conventional sol-gel method for synthesis of bioactive glass 70S30C****Ta Anh Tuan¹, Elena V. Guseva², Nguyen Anh Tien², Ha Tuan Anh³, Bui Xuan Vuong⁴,
Le Hong Phuc⁵, Nguyen Quan Hien⁵, Bui Thi Hoa^{6,7}, Nguyen Viet Long⁸**¹Faculty of Chemical Technologies, Kazan National Research Technological University, 68 ul. K. Marksa, Kazan 420015, Tatarstan, Russian Federation²Faculty of Chemistry, Ho Chi Minh City University of Education, 280 An Dương Vương str., Ward 4, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam³Thu Dau Mot University, 6 Tran Van On str., Phu Hoa Ward, Thu Dau Mot City, Binh Duong Province 820000, Viet Nam⁴Faculty of Pedagogy in Natural Sciences, Sai Gon University, Ho Chi Minh City, Vietnam⁵Institute of Applied Mechanics and Informatics, 291 Dien Bien Phu str., District 03, Ho Chi Minh City 700000, Vietnam⁶Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, Hanoi 100000, Vietnam⁷Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang 550000, Vietnam⁸Department of Electronics and Telecommunication, Sai Gon University, Ho Chi Minh City 700000, Vietnam**Abstract**

Bioactive glasses (Bioglasses) are widely synthesized by the conventional sol-gel method consisting of two main steps for sol and gel formation. However, the conversion from sol to gel requires a long time (5–7 days). In this study, the hydrothermal system was used to quickly synthesize the bioactive glass by reducing the conversion time from sol to gel. The hydrothermal assisted conventional sol-gel method was applied for synthesis of the bioactive glass 70SiO₂–30CaO (mol%) (noted as 70S30C). The synthetic glass was investigated by the physical-chemical techniques. The “*in vitro*” experiments in SBF (Simulated Body Fluid) solution was also performed to evaluate the bioactivity of synthetic material. The obtained results show that the bioactive glass 70S30C was successfully elaborated by using the hydrothermal assisted conventional sol-gel method. The consuming time was reduced compared to the conventional method. The physical-chemical characterization confirmed that the synthetic glass is amorphous material with mesoporous structure consisting of interconnected particles. The specific surface area, pore volume and average pore diameter of synthetic glass were 142.8 m²/g, 0.52 cm³/g, and 19.1 nm, respectively. Furthermore, synthetic bioactive glass exhibited interesting bioactivity when immersed in simulated body fluid (SBF) solution for 1 days and good biocompatibility when cultured in cellular media.

Keywords: Bioactive glass, Hydrothermal assisted sol-gel, Bioactivity, *in vitro*, Cell viability

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3679>**Phase formation in the Ag₂MoO₄–Rb₂MoO₄–Hf(MoO₄)₂ system****Yu. L. Tushinova^{1,2}, B. G. Bazarov^{1,2}, E. V. Kovtunets¹, J. G. Bazarova¹**¹Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

6 ul. Sakhyanovoy, Ulan-Ude 670047, Republic of Buryatia, Russian Federation

²Banzarov Buryat State University, 24a ul. Smolina, Ulan-Ude 670000, Republic of Buryatia, Russian Federation**Abstract**

Systematic studies of the subsolidus structure of ternary molybdate systems allow expanding the representation of ternary molybdates. In this paper we studied the solid phase interaction in the Ag₂MoO₄–Rb₂MoO₄–Hf(MoO₄)₂ system for the first time using X-ray phase analysis.

To determine the quasi-binary sections, we use the method of “intersecting cuts”. It helped to reveal the formation of new Rb₅Ag_{1/3}Hf_{5/3}(MoO₄)₆ and Rb₅AgHf₂(MoO₄)₆ phases. We also determined their thermal characteristics using differential scanning calorimetry. The ternary molybdate Rb₅Ag_{1/3}Hf_{5/3}(MoO₄)₆ crystallised in the trigonal syngony with the following unit cell parameters: $a = 10.7117(1)$, $c = 38.5464(5)$ Å (space group R3c, Z = 6). The Ag₂MoO₄–Rb₂MoO₄–Hf(MoO₄)₂ system is characterised by the existence of ten quasi-binary cross sections.

The experimental data obtained in this work complement the information on phase equilibria in condensed ternary systems containing molybdates of tetravalent elements and two different monovalent elements. This provides opportunities for the combination of the compositions of ternary molybdates due to cationic substitutions, which will allow controlling their properties.

Keywords: Phase diagram, Triangulation, Solid-state synthesis, Ternary molybdate, Silver molybdate, Rubidium molybdate, Hafnium molybdate, X-ray diffraction analysis

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3680>**Optical and magnetic properties of orthoferrite NdFeO₃ nanomaterials synthesized by simple co-precipitation method****Pham Thi Hong Duyen¹, Nguyen Anh Tien²**¹Thu Dau Mot University, Thu Dau Mot City, Binh Duong Province, 590000, Vietnam²Ho Chi Minh City University of Education, Ho Chi Minh City 700000, Vietnam**Abstract**

In this work, orthoferrite NdFeO₃ nanomaterials with particle sizes 20–40 nm have been successfully synthesized via a simple co-precipitation method through the hydrolysis of Nd (III) and Fe (III) cations in hot water with 5% NaOH as a precipitating agent. Single-phase NdFeO₃ was generated after calcination of the as-prepared powder at 700, 800, and 900 °C for 1 hour. The UV-Vis spectra at room temperature presented strong absorption in the UV-Vis regions (λ = 200–400 nm and 400–600 nm) with small band gap energy ($E_g = 2.2 \div 2.5$ eV). The obtained NdFeO₃ nanomaterials exhibited a hard ferromagnetic behavior with high coercivity ($H_c = 600$ –1600 Oe).

Keywords: NdFeO₃, Nanomaterial, Co-precipitation, Optical and Magnetic properties

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3681>**Investigation of the deposition of calcium fluoride nanoparticles on the chips of CaF₂ single crystals****P. P. Fedorov¹, M. N. Mayakova¹, R. V. Gaynutdinov², N. Yu. Tabachkova¹, G. A. Komandin¹, A. E. Baranchikov³, E. V. Chernova¹, S. V. Kuznetsov¹, V. K. Ivanov³, V. V. Osiko¹**¹*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilova str., Moscow, 119991 Russian Federation*²*Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre Crystallography and Photonics, Russian Academy of Sciences, 59 Leninskii pr., Moscow, 119991 Russian Federation*³*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 31 Leninskii pr., Moscow, 119071 Russian Federation***Abstract**

The deposition of calcium fluoride nanoparticles on single crystal chips of calcium fluoride was studied. CaF₂ nanoparticles were synthesized by co-precipitation from aqueous nitrate solutions using hydrofluoric acid as a fluorinating agent at a batch system. The prepared samples were examined by atomic force microscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and optical transmission. There is an inhomogeneous coating of the substrate surface with submicron particles of about 100–150 nm in size, which are clusters of nanoparticles of 15–20 nm in size. The initial nanoparticles coherently grow on the surface of the crystal substrate. Heat treatment of the substrate-deposited layer composite at 600 °C leads to the coalescence of submicron particles and the formation of a porous layer of a complex structure.

Keywords: Fluorite, Single crystals, Nanoparticles, Co-precipitation, Mechanism of oriented attachment growth

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3682>**New nanocomposites for deep water deoxygenation****T. E. Fertikova¹, S. V. Fertikov², E. M. Isaeva², V. A. Krysanov², T. A. Kravchenko²**¹*Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko, 10 Universitetskaya pl., Voronezh 394036, Russian Federation*²*Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation***Abstract**

New metal-polymer nanocomposites for deep water deoxygenation have been obtained and studied. A macro- and monoporous sulphocation exchanger with a nanometer pore size was used as the polymer matrix, and the metal was nanodispersed copper deposited in the pores of the matrix. A specific feature of the studied nanocomposites is their sodium ionic form, which eliminates the possibility of the formation of soluble copper oxidation products. The established linear dependence of the copper capacity on the number of cycles of ion-exchange saturation - chemical deposition shows that the process of metal deposition into the pores of the matrix does not have significant obstacles during 10 cycles and contributes to the production of high-capacity samples.

The high efficiency and duration of the life cycle of high-capacity copper ion exchanger nanocomposites have been shown. Experimental studies of water deoxygenation in column-type apparatus with a nanocomposite nozzle were confirmed by a theoretical analysis of the process dynamics. Experimental data and theoretical calculations showed the deep level of water deoxygenation had practically unchanged values of pH and electrical conductivity. Residual oxygen can be controlled and does not exceed 3 µg/l (ppb).

The hygienic and economic substantiation of the expediency of using the obtained nanocomposites is provided. The necessity of using modern nanocomposite metal-polymer materials for deep water deoxygenation circulating in technological systems was analysed. When using this innovation, the metal components of the distribution facilities will be protected from corrosion and, therefore, the hygienic requirements for the water quality of centralised drinking water supply systems will be ensured. Deep chemical water deoxygenation using copper ion-exchange polymer nanocomposites in sodium form allows solving the problem of the corrosion resistance of metals, ensuring that water meets hygienic requirements on a large scale.

The competitive advantage of the considered water deoxygenation system in comparison with the known systems is the rejection of the use of precious metals-catalysts (palladium, platinum), pure hydrogen, and complex design solutions. The proposed new nanocomposite installation for water deoxygenation is characterised by its ease of use and can be built into a filter system for water purification.

SWOT analysis of the advantages and disadvantages of the proposed method of water deoxygenation showed that its main advantages are the high oxygen capacity of the nanocomposite, low residual oxygen content (3 ppb (µg/l)) in the water, and ease of operation of the deoxygenator. Calculations of the economic efficiency of the nanocomposite have been carried out. The breakeven point is reached when producing only ~100 l of nanocomposite and a volume of sales ~1,600,000 roubles, above which a profit can be obtained. The payback period for an investment of ~15,000,000 roubles is rather short and will not exceed 2 years.

Keywords: Metal-polymer nanocomposites, Water deoxygenation, Hygiene requirements, Economic efficiency

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3683>**Experimental study and mathematical modelling of self-oscillation at the electrode-magnetic fluid interface in an electric field****V. S. Chekanov¹, E. V. Kirillova², A. V. Kovalenko³, E. N. Diskaeva⁴**¹*North-Caucasus Federal University, 1 Pushkina ul., Stavropol 355017, Russian Federation*²*RheinMain University of Applied Sciences, 18 Kurt-Schumacher-Ring, Wiesbaden 65197, Germany*³*Kuban State University, 149 Stavropolskaya ul., Krasnodar 350040, Russian Federation*⁴*MIREA – Russian Technological University, 8 Kulakova pr., Stavropol 355000, Russian Federation***Abstract**

The article describes a mathematical model of self-oscillation in the form of a boundary value problem for a nonlinear system of partial differential equations, with a numerical solution. The numerical results were compared to the experimental data to confirm the adequacy of

the model. The model uses the classical system of differential equations of material balance, Nernst-Planck and Poisson equations without simplifications or fitting parameters. The aim of the article was to study the parameters of concentration self-oscillation in a layer of the dispersed phase particles of magnetic fluid at the interface with an electrode in an electric field. For this purpose, we developed a mathematical model, the consistency of which was confirmed by the corresponding physical mechanism.

As a result of numerical experiments, we found the critical value of the potential jump after which self-oscillation began. We also determined the oscillation growth period and other characteristics of the process. We developed software called AutoWave01 with an intuitive user interface and advanced functionality for the study of self-oscillation in a thin layer of magnetic colloid.

Keywords: Magnetic fluid, Interface, Near-electrode layer, Electric field, Self-oscillation, Mathematical model.

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3684>

Semiconductor metal oxide sensor for hydrogen sulphide operating under non-stationary temperature conditions

A. V. Shaposhnik¹, A. A. Zvyagin¹, O. V. Dyakonova¹, S. V. Ryabtsev², D. A. Ghareeb²

¹Voronezh State Agrarian University, 1 Michurina ul., Voronezh 394087, Russian Federation

²Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The aim of the work was to create a selective gas sensor for hydrogen sulphide. As a result of adding ammonia to the zinc acetate solution, centrifuging the obtained zinc hydroxide and subsequent calcination, a polydisperse zinc oxide powder with a grain size of 5–50 nm was obtained. The material was characterized using X-ray phase analysis and transmission electron microscopy. Subsequently, silver nitrate and terpeniol were added to the zinc oxide nanopowder to form a paste. The gas-sensitive material was obtained by applying the resulting paste on a special dielectric substrate and subsequent calcination, as a result of which the terpeniol burned out, and the silver nitrate turned into an oxide (the mass fraction of the silver was 3%). A non-stationary temperature mode for the operation of the sensor was selected, in which, after rapid heating of the sensor to 450 °C (2 seconds), slow (13 seconds) cooling to 100 °C occurred. Each subsequent heating-cooling cycle with a total period of 15 seconds began immediately after the end of the previous cycle. The use of an unsteady temperature mode in combination with the selection of the composition of the gas-sensitive layer made it possible to obtain a response of 200 for a hydrogen sulphide concentration of 1 ppm. Along with an increase in sensitivity, a significant increase in selectivity was also observed. The cross-sensitivity for the determination of hydrogen sulphide and other reducing gases (CO, NH₃, H₂) was more than three orders of magnitude. Thus, this sensor can be used to detect hydrogen sulphide even in the presence of interfering components. The use of highly selective sensors in the tasks of qualitative and quantitative analysis can significantly simplify the calibration in comparison with “electronic nose” devices. Devices based on highly selective sensors do not require the use of mathematical methods for processing multidimensional data arrays.

Keywords: Sensitivity; MOX sensor; Temperature modulation; Qualitative analysis; Quantitative analysis

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3684>

Dps protein localization studies in nanostructured silicon matrix by scanning electron microscopy

E. V. Parinova¹, S. S. Antipov^{1,2}, V. Sivakov³, I. S. Kakuliia¹, S. Yu. Trebunskikh¹, E. A. Belikov¹, S. Yu. Turishchev¹

¹Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, Voronezh 394018, Russian Federation

²Immanuel Kant Baltic Federal University, ul. Universitetskaya, 2, Kaliningrad, 236041 Russian Federation

³Leibniz Institute of Photonic Technologies, 15 Albert Einstein str., Berlin 12489, Germany

Abstract

The present work is related to the microscopic studies of the morphology of the planar and inner part of silicon nanowires arrays before and after immobilization with a natural nanomaterial, Dps protein of bacterial origin.

Silicon nanowires were formed by metal-assisted wet chemical etching. To obtain the recombinant protein, *Escherichia coli* cells were used as excretion strain and purification were carried out using chromatography. The combination of silicon nanowires with protein molecules was carried out by layering at laboratory conditions followed by drying under air. The resulting hybrid material was studied by high-resolution scanning electron microscopy. Studies of the developed surface of the nanowires array were carried out before and after combining with the bioculture. The initial arrays of silicon wires have a sharp boundaries in the planar part and in the depth of the array, transition layers are not observed. The diameter of the silicon nanowires is about 100 nm, the height is over a micrometer, while the distances between the nanowires are several hundred of nanometers. The pores formed in this way are available for filling with protein during the immobilization of protein.

The effectiveness of using the scanning electron microscopy to study the surface morphology of the hybrid material “silicon wires – bacterial protein Dps” has been demonstrated. It is shown that the pores with an extremely developed surface can be combined with a bio-material by deposition deep into cavities. The protein molecules can easily penetrate through whole porous wires matrix array. The obtained results demonstrate the possibility of efficient immobilization of nanoscaled Dps protein molecules into an accessible and controllably developed surface of silicon nanowires.

Keywords: Silicon wires, Developed surface, Ferritin-like Dps protein, Scanning electron microscopy, Combination