

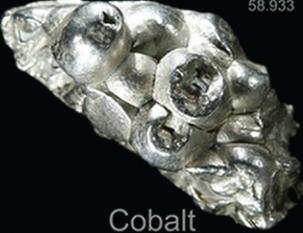
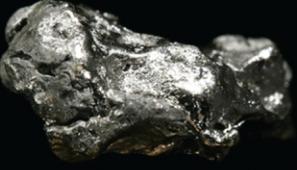
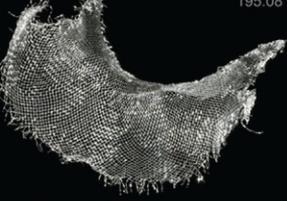
Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Condensed Matter and Interphases

Kondensirovannyye Sredy i Mezhfaznye Granitsy
PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том
Vol. 24, No. 1
2022

<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 24, № 1, 2022

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: 1.4.1 – Неорганическая химия, 1.4.4 – Физическая химия, 1.4.6 – Электрохимия, 1.4.15 – Химия твердого тела (химические науки); 1.3.8 – Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

Индексировать и архивировать 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>
E-mail: kcmf@main.vsu.ru

Дата выхода в свет 04.04.2022

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 17,7
Тираж 50 экз. Заказ 185

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, 2022

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

Семенов Виктор Николаевич, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

Эвелина Павловна Домашевская, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Полина Волович, д-р наук, профессор, Научно-исследовательский институт химии (Париж, Франция)

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

Николай Николаевич Афонин, д-р хим. наук, старший научный сотрудник, Воронежский государственный педагогический университет, (Воронеж, Российская Федерация)

Вера Ивановна Васильева, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Александр Викторович Введенский, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Виктор Владимирович Гусаров, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, (Санкт-Петербург, Российская Федерация)

Владимир Ефимович Гутерман, д-р хим. наук, профессор, Южный Федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

Борис Михайлович Даринский, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Павлович Зломанов, д-р хим. наук, профессор, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

Валентин Михайлович Иевлев, д-р физ.-мат. наук, академик РАН, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

Александр Дмитриевич Изотов, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Российская Федерация)

Олег Александрович Козадеров, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Андрей Игоревич Маршаков, д-р хим. наук, профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (Москва, Российская Федерация)

Ирина Яковлевна Митрова, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Виктор Васильевич Никоненко, д-р хим. наук, профессор, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация)

Олег Владимирович Овчинников, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Сергей Николаевич Салтыков, д-р хим. наук, доцент, Новолипецкий металлургический комбинат (Липецк, Российская Федерация)

Владимир Федорович Селеменев, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Андреевич Терехов, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Евгений Анатольевич Тутов, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация)

Павел Павлович Федоров, д-р хим. наук, профессор, Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация)

Виталий Александрович Хоник, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Алексеевич Шапошник, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Андрей Борисович Ярославцев, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Российская Федерация)

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

Бабанлы Магомед Баба, д-р хим. наук, член-корреспондент НАНА, Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан)

Тициато Беллеце, д-р наук, Политехнический университет (Анкона, Италия)

Рахул Марути Мане, д-р наук, Университет Шиваджи (Колхапур, Индия)

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

Владимир Васильевич Паньков, д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь)

Фриц Шольц, д-р наук, профессор, Институт биохимии университета Грейсвальд (Грейсвальд, Германия)

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

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

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

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

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<i>Агаева Р. М., Мамедов Ш. Г., Аждарова Д. С., Рагимова В. М., Алиев О. М.</i> Синтез и изучение свойств синтетических аналогов минерала наффилдита с участием редкоземельных элементов	3	<i>Маслов В. А., Кравцов С. Б., Новиков И. А., Усачев В. А., Федоров П. П., Цветков В. Б., Яроцкая Е. Г.</i> Особенности формирования регулярной опаловой структуры из сферических частиц кремнезема в различных коллоидных растворах	69
<i>Алекперова Т. М., Мейер Х-Ю., Оруджлу Э. Н., Бабанлы М. Б.</i> Уточнение фазовой диаграммы системы GeTe–Bi ₂ Te ₃	11	<i>Меньщиков В. С., Беленов С. В., Никулин А. Ю.</i> Влияние морфологии и состава триметаллических PtCuAu/C катализаторов на активность и стабильность в реакции окисления метанола	76
<i>Гайдук Ю. С., Коробко Е. В., Котиков Д. А., Свито И. А., Усенко А. Е., Паньков В. В.</i> Получение и характеристика ферритов кобальта и кобальта-цинка для магнито-реологических материалов	19	<i>Третьякова В. В., Пантелеева В. В., Шеин А. Б.</i> Кинетика катодного выделения водорода на дисилициде титана в серноокислом электролите	88
<i>Зломанов В. П., Эшмаков Р. С., Пролубициков И. В.</i> Образование сольвата ацетилацетоната марганца(III) с хлороформом	29	<i>Тутов Е. А., Алексеева Е. В., Самойлов А. М., Березина О. Я., Борисков П. П.</i> Влияние сорбции паров этанола на фазовый переход полупроводник – металл в порошковом диоксиде ванадия	95
<i>Ковалева А. С., Сладкопевцев Б. В., Самсонов А. А., Алферова С. И., Ковалев Д. Г., Тутов С. А., Пряхин Н. Д., Миттова И. Я.</i> Влияние физико-химической природы компонентов гетероструктур V ₂ O ₅ /GaAs, MnO ₂ /GaAs, V ₂ O ₅ /InP, MnO ₂ /InP, TiO ₂ /InP, SnO ₂ /InP и режима процесса оксидирования на морфологию поверхности синтезированных пленок	33	<i>Федосеев В. Б., Федосеева Е. Н.</i> Поликонденсация в условиях спрея водно-спиртового раствора молочной кислоты	101
<i>Козлов Г. В., Долбин И. В.</i> Взаимосвязь эффективности и степени агрегации нанонаполнителя в полимерных нанокompозитах	45	<i>Хоанг Бао Ханг, Миттова В. О., Нгуен Ань Тьен, Фам Тхи Хонг Зуен</i> Структура и магнитные свойства нанопорошков CuFe _{2-x} Ho _x O ₄ синтезированных методом совместного осаждения	109
<i>Леньшин А. С., Середин П. В., Золотухин Д. С., Бельтюков А. Н., Мизеров А. М., Касаткин И. А., Радам А. О., Домашевская Э. П.</i> Особенности роста и состава гетероструктур Al _x Ga _{1-x} N/AlN/por-Si/Si(111), выращенных с использованием буферного слоя пористого кремния	51	<i>Шведова М. А., Артамонова О. В., Славчева Г. С.</i> Исследование влияния многокомпонентной добавки на структурообразование и твердение цементных композитов	116
<i>Ляпун Д. В., Кружилин А. А., Шевцов Д. С., Асеева Ю. В., Шихалиев Х. С.</i> Ингибирование коррозии стали некоторыми гомологами класса 3-алкил-5-амино-1Н-1,2,4-триазолов в кислой среде	59	<i>Афонин Н. Н., Логачева В. А.</i> Модель взаимодиффузии при формировании тонких плёнок металлов на монокристаллическом кремнии в условиях ограниченной растворимости компонентов	129
		Юбилей профессора Бабанлы Магомед Баба оглы	136
		Правила для авторов – редакция 2022 года	139
		Аннотации на английском языке	147



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546:65.817;546.736.22

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9049>

Синтез и изучение свойств синтетических аналогов минерала наффильдита с участием редкоземельных элементов

Р. М. Агаева², Ш. Г. Мамедов¹✉, Д. С. Аждарова¹, В. М. Рагимова¹, О. М. Алиев¹

¹Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан

²Азербайджанский государственный педагогический университет, пр. Г. Гаджибекли, 68, Баку AZ1000, Азербайджан

Аннотация

В последние годы значительно возрос интерес к тройным и четверным соединениям с участием редкоземельных элементов, а также меди, сурьмы и висмута, обладающих более широким спектром физических свойств. Благодаря ценным физическим свойствам они стали перспективными исследовательскими объектами современного материаловедения. Целью работы было исследование свойств синтетических аналогов минерала наффильдита с участием редкоземельных элементов

Синтез образцов проводили из тройных сульфидов (в случае получения $\text{Cu}_2\text{LaSb}_3\text{S}_7$, $\text{Cu}_2\text{CeSb}_3\text{S}_7$, $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$ и $\text{Cu}_2\text{NdSb}_3\text{S}_7$) сплавлением в запаянных, предварительно откачанных до остаточного давления 10^{-3} мм рт. ст. кварцевых ампулах при 950-1100 К в течение 8 часов. Остальные сурьма и висмутсодержащие аналоги из-за перитектического характера образования синтезированы через шихты ($2\text{Cu}+\text{Ln}+3\text{Sb}(\text{Bi})+7\text{S}$) из особо чистых элементов. После завершения реакции проводили гомогенизирующий отжиг в течение месяца при 600-700 К в зависимости от состава. Полученные образцы исследовали методами дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности.

Методами прямого синтеза из элементов или из лигатуры $\text{CuSbS}_2(\text{CuBiS}_2)$ и $\text{LnSbS}_3(\text{LnBiS}_3)$ синтезированы соединения типа $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$ или $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$ (Ln – редкоземельный элемент). Установлено, что они изоструктурны, кристаллизуются в орторомбической сингонии и относятся к структурному типу наффильдита $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{Bi}_2\text{S}_7$. Соединения $\text{Cu}_2\text{LaSb}_3\text{S}_7$, $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$ и $\text{Cu}_2\text{NdSb}_3\text{S}_7$ плавятся конгруэнтно при 975, 985 и 1015 К соответственно, а все остальные образуются по перитектической реакции.

Ключевые слова: соединение, кристаллическая структура, наффильдит, параметры решетки, электропроводность и термо-эдс

Для цитирования: Агаева Р. М., Мамедов Ш. Г., Аждарова Д. С., Рагимова В. М., Алиев О. М. Синтез и изучение свойств синтетических аналогов минерала наффильдита с участием редкоземельных элементов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 3–10. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9049>

For citation: Agaeva R. M., Mammadov Sh. H., Azhdarova D. S., Ragimova V. M., Aliev O. M. Synthesis and study of the properties of synthetic analogues of the mineral naffildite with the participation of rare earth elements. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 3–10. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9049>

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

© Агаева Р. М., Мамедов Ш. Г., Аждарова Д. С., Рагимова В. М., Алиев О. М., 2022



1. Введение

В последние годы значительно возрос интерес к тройным и четверным соединениям с участием редкоземельных элементов (РЗЭ), а также меди, сурьмы и висмута, обладающих более широким спектром физических свойств. Благодаря ценным физическим свойствам они стали перспективными исследовательскими объектами современного материаловедения [1–3].

Кристаллохимическое обоснование и получение новых классов соединений на базе известных структур имеет важное значение. В этом аспекте получение и изучение физико-химических свойств аналогов минерала наффильдита дает возможность расширить круг сложных соединений. Поэтому целью работы является исследование свойств синтетических аналогов минерала наффильдита с участием редкоземельных элементов.

Кристаллическая структура наффильдита впервые была определена в работе [4]. Минерал наффильдит кристаллизуется в орторомбической сингонии и имеет следующие параметры элементарной ячейки: $a = 14.387$ (7), $b = 21.011$ (5), $c = 4.46$ (6) Å, пространственная группа $Pbnm$ или $Pbn2_1$, $Z = 4$.

Основы структуры наффильдита содержат десятиэлементные сложные ленты. Эти десяти-

элементные ленты с обеих сторон соединены Pb, Bi и статистически расположенными Pb, Bi. Последний состоит из айкинитных лент [5]. Следует отметить, что авторы [6] при рассмотрении кристаллохимии гомологов стибнита Sb_2S_3 ссылаются и на структуру наффильдита. Ими установлено, что стибнитные ленты являются основным элементом многих природных и синтетических сульфосолей. В дальнейшем в [9–11] установлено, что кристаллическая структура ряда синтетических соединений, в частности, $Pb_4Sb_6S_{13}$, $Pb_{4.75}Bi_{4.1}S_{11.2}$, $Pb_4Sb_4S_{11}$ и других составлена из сложных комбинаций полуоктаэдрических лент.

При рассмотрении кристаллохимии сложных сульфидов [12, 13] установлено, что структура наффильдита с обеих сторон соединена с общими атомами серы четырьмя элементными лентами айкинита $[CuPb_2Bi_2S_6]$. Здесь атомы Cu играют роль цементирующего катиона. Однако в монографии [13] приведены только параметры элементарной ячейки, межплоскостные расстояния и интенсивности дифракционных линий наффильдита. На рис. 1а приведены ленточные структуры, а на рис. 1б с помощью полинговской полиэдры структура наффильдита.

Как видно из рис. 1б, из атомов свинца четыре располагаются в восьмерных (тригональных призмах плюс два полуоктаэдра), четыре атома

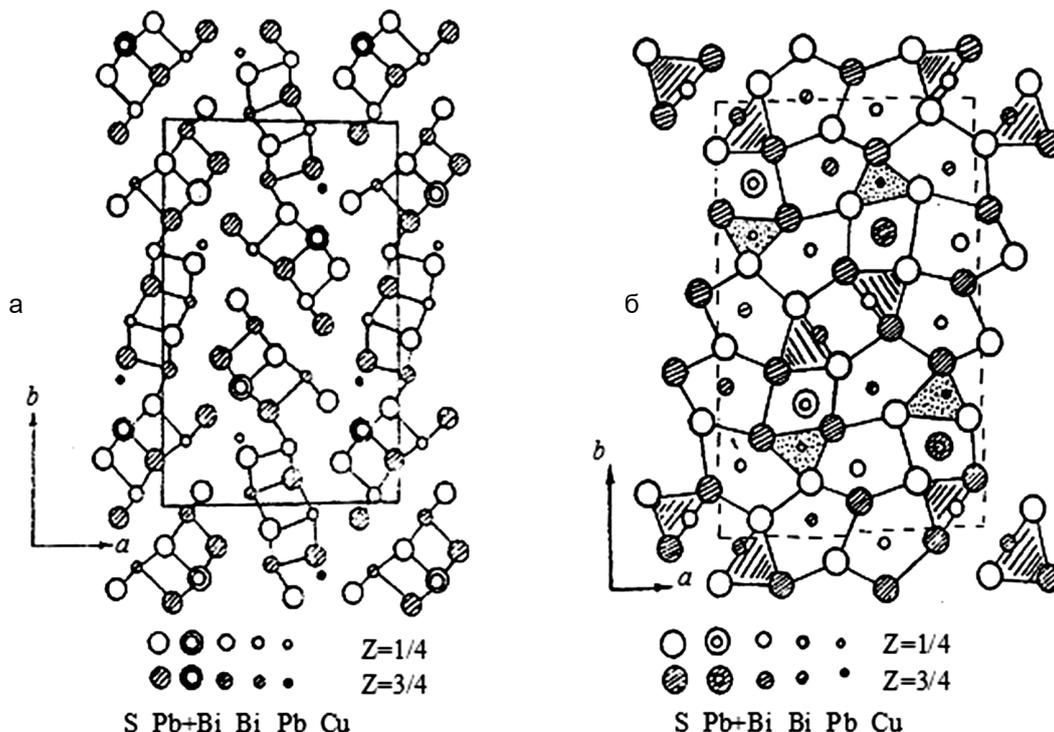
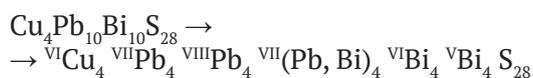


Рис. 1. Кристаллическая структура наффильдита: а – ленточное представление; б – представление с полинговскими полиэдрами

Pb и четыре атома Bi располагаются в семерных (полуоктаэдр плюс тригональная призма) координациях. Четыре атома Bi располагаются в плоскости в центре полуоктаэдра и имеют пятёрную координацию. Два атома Pb и два атома Bi беспорядочно заполняют полиэдры, состоящие из полуоктаэдра и тригональной призмы, расположенные параллельно в плоскости. Четыре атома Cu располагаются в тетраэдрах, образуют четверную координацию и играют роль цементирующего катиона. Учитывая вышесказанное, кристаллохимическую формулу наффильдита можно представить следующим образом:



Таким образом, кристаллическая структура наффильдита состоит из нескольких полиэдров, имеющие сложные конфигурации. Следует отметить, что эта сложность конфигурации полиэдров дает нам возможность путем замещения катионов соответствующими атомами получить синтетические гомологические ряды наффильдита.

Известно, что КЧ лантаноидов в сложных сульфидах изменяется от 6 до 9 [14], координационные полиэдры в них в основном имеют вид октаэдра, тригональной призмы, одно-, двух- и трехшапочных тригональных призм. Данное обстоятельство позволяет предполагать возможность получения новых классов соединений с замещением в структуре наффильдита Pb, имеющего семерную координацию с катионами Eu^{2+} или Yb^{2+} (статистически расположенных атомов Pb, Bi) с компенсирующими катионами атомов Bi^{3+} , расположенных в полуоктаэдрах, заменяя Sb^{5+} и Ln^{3+} со структурой наффильдита.

Ранее нами синтезированы и изучены свойства синтетических лантан и неодимсодержащих аналогов минерала наффильдита [15], бертьерита [16,17], айкинита, $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ [18] и бурнонита CuPbSbS_3 [19,20]. Исходя из этого, в настоящей работе представлены результаты синтеза, рентгенографического исследования и физико-химические свойства аналогов минерала наффильдита с другими редкоземельными элементами.

2. Экспериментальная часть

Исходные тройные соединения (CuSbS_2 , CuBiS_2 , LnSbS_3 и LnBiS_3) подробно изучены в [1, 21, 22]. Для определения оптимального режима синтеза и выращивания монокристаллов

соединений $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$ и $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$, производных от структуры наффильдита, проводились исследования методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности. ДТА выполняли на термографе Курнакова марки НТР-70 в температурном интервале 298–1200 К. Скорость нагрева 10 град/мин. В качестве стандарта использовали оксид алюминия [23].

Рентгенограммы снимали на установке D2 PHASER фирмы Брюкер (CuK_α -излучение, Ni-фильтр); МСА проводили на микроскопе МИМ-8. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате измерения микротвердости каждой фазы, а плотность определяли пикнометрическим методом.

Синтез образцов проводили из тройных сульфидов (в случае получения $\text{Cu}_2\text{LaSb}_3\text{S}_7$, $\text{Cu}_2\text{CeSb}_3\text{S}_7$, $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$ и $\text{Cu}_2\text{NdSb}_3\text{S}_7$) сплавлением в запаянных, предварительно откачанных до остаточного давления 10^{-3} мм рт. ст. кварцевых ампулах при 950–1100 К в течение 8 часов. Остальные сурьма и висмутсодержащие аналоги из-за перитектического характера образования синтезированы через шихты ($2\text{Cu}+\text{Ln}+3\text{Sb}(\text{Bi})+7\text{S}$) из особо чистых элементов. После завершения реакции проводили гомогенизирующий отжиг в течение месяца при 600–700 К в зависимости от состава.

3. Результаты и обсуждение

Диаграмма состояния системы CuSbS_2 – PrSbS_3 , построенная по результатам физико-химического анализа, приведена на рис. 2. Как видно, при соотношении компонентов 2 : 1 в системе CuSbS_2 – PrSbS_3 образуется четверная сульфосоль состава $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$. Это соединение плавится конгруэнтно при 985 К и делит систему на две подсистемы: CuSbS_2 – $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$ и $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$ – PrSbS_3 . Обе подсистемы относятся к эвтектическому типу. Координаты эвтектических точек: 15 мол. % PrSbS_3 и $T = 700$ К, 55 мол. % PrSbS_3 и $T = 825$ К. Растворимость на основе исходных сульфидов ограничена и составляет 5 мол. % PrSbS_3 на основе CuSbS_2 и 5 мол. % CuSbS_2 на основе PrSbS_3 .

Четверное соединение $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$ является фазой переменного состава и существует в интервале составов 32÷37 мол. % PrSbS_3 .

Образование в системе новой фазы подтверждено и данными измерения микротвердо-

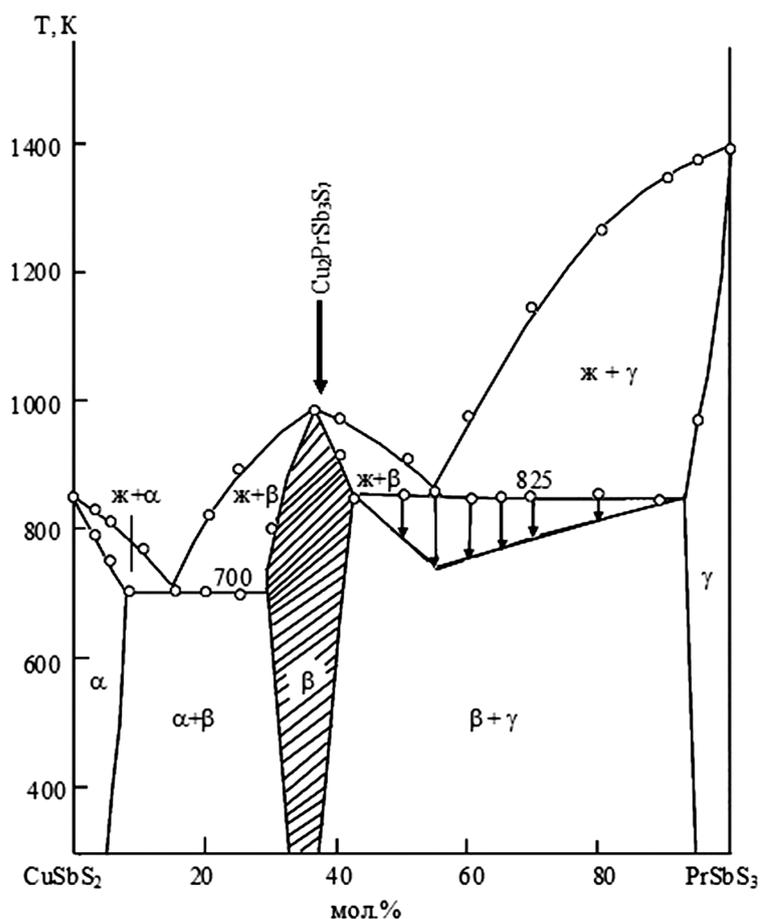


Рис. 2. T-x диаграмма системы $\text{CuSbS}_2 - \text{PrSbS}_3$

сти. В зависимости от состава в системе $\text{CuSbS}_2 - \text{PrSbS}_3$ наблюдается три набора значений микротвердости $2300 \div 2450$, $2100 \div 2200$ и $2900 \div 3100$ МПа, относящиеся к микротвердости α , β и γ -фаз соответственно.

Как отмечалось выше, все системы в ряду La-Nd имеют одинаковый характер, т. е. четверные соединения плавятся конгруэнтно. Остальные подобные системы с участием сурьмы и висмута также квазибинарные, во всех случаях при соотношении компонентов 2 : 1 образуются наффильдитоподобные соединения. Однако они плавятся инконгруэнтно.

Данные РФА полностью согласуются с данными ДТА, МСА и подтверждают образование соединения типа $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3(\text{Bi}_3)\text{S}_7$.

В табл. 1 приведены кристаллографические данные и некоторые физико-химические свойства соединений типа $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3(\text{Bi}_3)\text{S}_7$, а в табл. 2 – расчет рентгенограмм некоторых соединений подобного типа.

Полученные четверные соединения изоструктурны между собой, кристаллизуются в ор-

торомбической сингонии и относятся к структурному типу наффильдита. В элементарной ячейке $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3(\text{Bi}_3)\text{S}_7$ $Z = 4$, пространственная группа Pbnm или Pbnm2₁. Как видно из табл. 1, в ряду лантаноидов с увеличением заряда Ln^{3+} параметры и объем элементарной ячейки закономерно уменьшаются.

Исследованы температурные зависимости коэффициентов электропроводности и термо-эдс некоторых соединений типа $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}$), рис. 3 и 4.

Результаты измерения показали, что для указанных кристаллов характерна зависимость, присущая примесным полупроводникам. В примесной области (315–343 К) электропроводность постепенно увеличивается и при переходе в собственную область (450–525 К) увеличивается скачкообразно. Ширина запрещенной зоны, вычисленная из этой области, растет в ряду $\text{Cu}_2\text{LaSb}_3\text{S}_7 - \text{Cu}_2\text{GdSb}_3\text{S}_7$ от $\Delta E = 0.53$ (для $\text{Cu}_2\text{LaSb}_3\text{S}_7$) до $\Delta E = 0.80$ эВ (для $\text{Cu}_2\text{GdSb}_3\text{S}_7$) и $\Delta E = 0.38$ эВ (для $\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$) до $\Delta E = 0.90$ эВ (для $\text{Cu}_2\text{LuBi}_3\text{S}_7$),

Таблица 1. Кристаллографические и некоторые физико-химические свойства соединений типа $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$ и $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$

Соединение	Параметры решетки, Å			$V, \text{Å}^3$	Плотность, г/см ³	Микротвердость, МПа	$\Delta E, \text{эВ}$
	a	b	c				
$\text{Cu}_2\text{LaSb}_3\text{S}_7$	1.4490	21.422	3.902	1232.92	4.38	1950	0.53
$\text{Cu}_2\text{CeSb}_3\text{S}_7$	14.462	21.414	3.972	1230.08	4.46	2000	–
$\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$	14.441	21.460	3.931	1218.23	4.512	2010	–
$\text{Cu}_2\text{NdSb}_3\text{S}_7$	14.460	21.406	3.964	1226.98	4.64	2100	0.60
$\text{Cu}_2\text{SmSb}_3\text{S}_7$	14.392	21.362	3.940	1211.32	4.82	2200	0.73
$\text{Cu}_2\text{GdSb}_3\text{S}_7$	14.362	21.454	3.922	1208.45	4.78	2370	0.80
$\text{Cu}_2\text{ErSb}_3\text{S}_7$	14.303	21.284	3.884	1182.39	4.90	2350	–
$\text{Cu}_2\text{YbSb}_3\text{S}_7$	14.271	21.252	3.842	1152.86	4.96	2400	–
$\text{Cu}_2\text{LuSb}_3\text{S}_7$	14.264	21.206	3.804	1150.64	5.36	2450	–
$\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$	14.722	21.864	4.142	1333.23	5.70	1850	0.38
$\text{Cu}_2\text{CeBi}_3\text{S}_7$	14.704	21.806	4.104	1315.89	5.92	1900	–
$\text{Cu}_2\text{NdBi}_3\text{S}_7$	14.661	21.784	4.046	1292.19	6.16	1940	0.40
$\text{Cu}_2\text{SmBi}_3\text{S}_7$	14.606	21.706	4.022	1275.3	6.32	2080	0.45
$\text{Cu}_2\text{GdBi}_3\text{S}_7$	14.584	21.664	4.00	1263.79	6.54	2150	0.69
$\text{Cu}_2\text{ErBi}_3\text{S}_7$	14.522	21.606	3.486	1093.77	6.70	2200	0.86
$\text{Cu}_2\text{LuBi}_3\text{S}_7$	14.506	21.564	3.464	1083.56	6.83	2360	0.90

Таблица 2. Расчет рентгенограмм соединений $\text{Cu}_2\text{GdSb}_3\text{S}_7$, $\text{Cu}_2\text{LuSb}_3\text{S}_7$ и $\text{Cu}_2\text{NdBi}_3\text{S}_7$

$\text{Cu}_2\text{GdSb}_3\text{S}_7$				$\text{Cu}_2\text{LuSb}_3\text{S}_7$				$\text{Cu}_2\text{NdBi}_3\text{S}_7$			
$d_{\text{экс}}$	I/I_0	hkl	$d_{\text{выч}}$	$d_{\text{экс}}$	I/I_0	hkl	$d_{\text{выч}}$	$d_{\text{экс}}$	I/I_0	hkl	$d_{\text{выч}}$
7.184	20	200	7.182	7.134	10	200	7.132	7.336	18	200	7.331
4.373	10	320	4.372	5.918	10	230	5.918	5.110	18	230	5.109
3.980	8	330	4.979	4.340	8	320	4.338	4.174	10	150	4.176
3.684	30	250	3.684	4.066	8	150	4.065	4.054	10	330	4.054
3.577	15	060	3.575	3.638	15	250	3.645	3.662	15	400	3.664
3.440	10	031	3.434	3.537	15	060	3.535	3.631	15	060	3.633
3.280	5	221	3.278	3.356	10	201	3.358	3.432	10	131	3.434
3.193	5	260	3.192	3.208	7	221	3.201	3.269	34	430	3.272
3.062	100	141	3.062	3.166	20	280	3.167	3.172	100	141	3.172
2.984	30	440	2.984	3.130	100	147	3.139	3.041	75	440	3.042
2.898	5	241	2.896	2.954	30	440	2.958	2.798	30	450	2.805
2.794	60	331	2.793	2.941	10	241	2.939	2.369	20	470	2.373
2.649	28	401	2.648	2.861	45	331	2.861	2.334	40	271	2.338
2.310	8	511	2.304	2.601	30	401	2.602	2.280	25	560	2.281
2.240	30	560	2.239	2.550	8	161	2.547	2.120	5	650	2.120
2.122	12	1.10.0	2.122	2.271	10	511	2.269	2.093	8	601	2.092
2.034	12	611	2.034	2.226	40	560	2.220	2.050	15	720	2.057
1.958	80	002	1.961	2.120	25	371	2.118	2.023	10	002	2.023
1.875	35	132	1.875	2.100	6	0.10.0	2.098	1.860	30	312	1.862
1.827	8	142	1.827	2.009	8	611	2.007	1.848	35	711	1.853
1.689	12	690	1.689	1.900	10	002	1.902	1.774	25	830	1.778
1.619	8	362	1.618	1.838	6	202	1.837	1.716	8	352	1.718
1.574	5	452	1.597	1.819	30	222	1.811	1.581	8	691	1.583
1.530	10	940	1.530	1.776	8	142	1.776	1.335	26	113	1.333
1.479	5	901	1.478	1.748	20	491	1.747	1.310	10	692	1.310
				1.703	10	741	1.701				
				1.693	10	840	1.690				
				1.670	8	690	1.673				
				1.580	8	362	1.580				
				1.560	10	452	1.560				
				1.520	5	940	1.519				

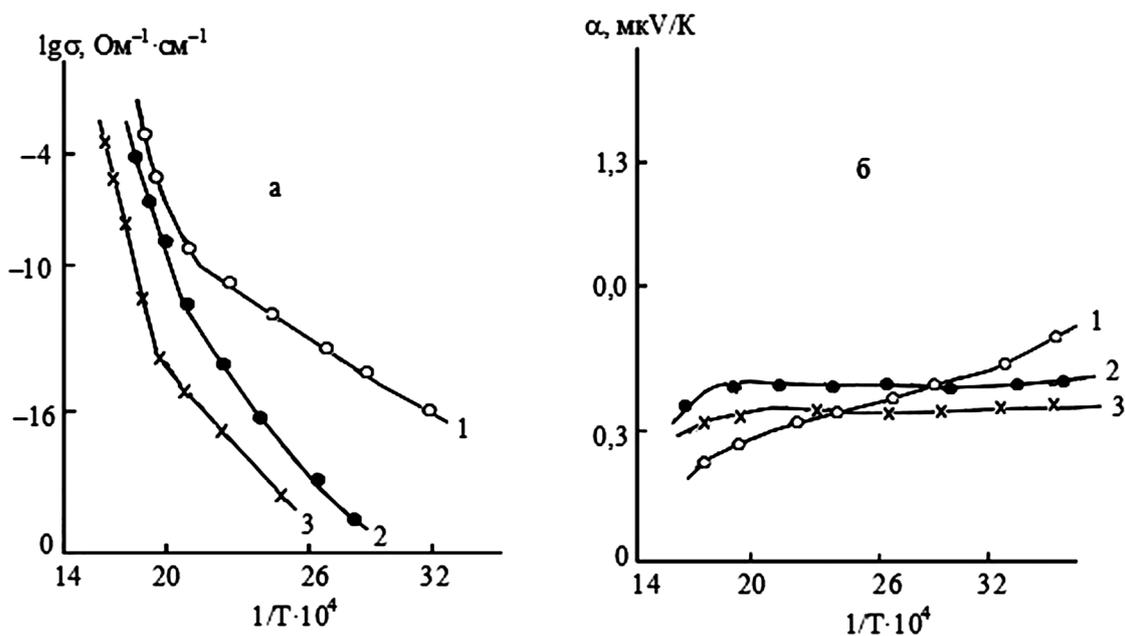


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (а) и термо-э.д.с. (б) соединений $\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$ (1), $\text{Cu}_2\text{NdBi}_3\text{S}_7$ (2) и $\text{Cu}_2\text{GdBi}_3\text{S}_7$ (3)

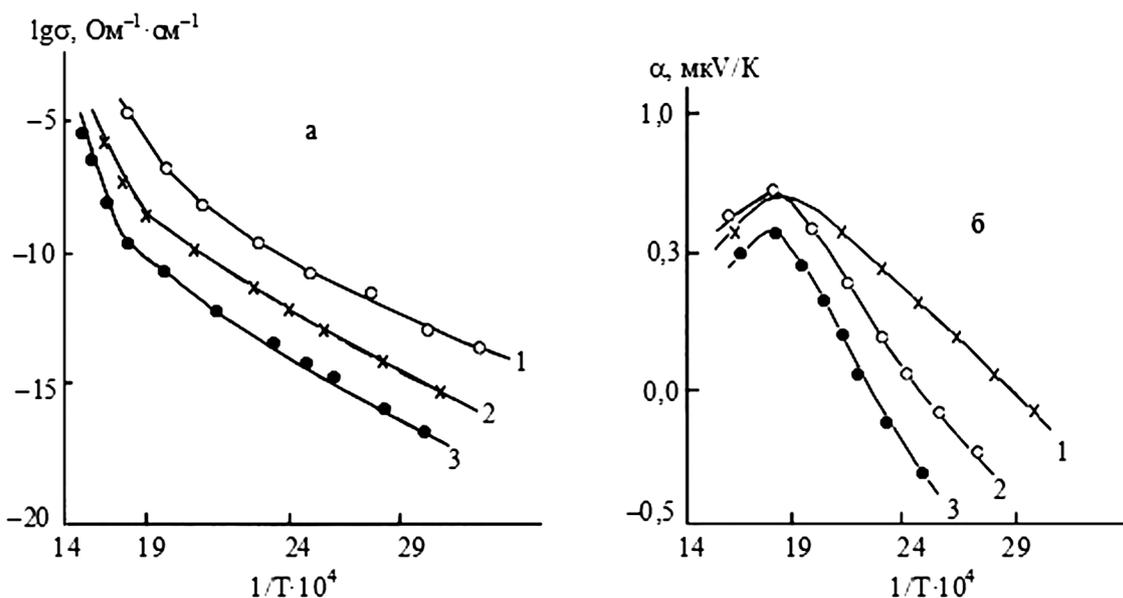


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности (а) и термо-э.д.с. (б) соединений $\text{Cu}_2\text{SmBi}_3\text{S}_7$ (1), $\text{Cu}_2\text{ErBi}_3\text{S}_7$ (2) и $\text{Cu}_2\text{LuBi}_3\text{S}_7$ (3)

Характер изменения термо-эдс (α) для соединений $\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$, $\text{Cu}_2\text{NdBi}_3\text{S}_7$ и $\text{Cu}_2\text{GdBi}_3\text{S}_7$ подобен изменению электропроводности, т. е. в собственной области α резко уменьшается. В случае соединений $\text{Cu}_2\text{SmBi}_3\text{S}_7$, $\text{Cu}_2\text{ErBi}_3\text{S}_7$ и $\text{Cu}_2\text{LuBi}_3\text{S}_7$ с увеличением электропроводности увеличивается и термо-эдс, а в собственной области проводимости она уменьшается, что видимо связано с их сложной зонной структурой.

4. Выводы

Разработаны технологические условия и синтезированы соединения типа $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$ и $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$. Установлено, что они изоструктурны, кристаллизуются в орторомбической сингонии ($\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$ - $a = 14.490 \div 14.264$, $b = 21.422 \div 21.206$, $c = 3.902 - 3.804$ Å; $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$ - $a = 14.722 \div 14.506$, $b = 21.864 \div 21.564$, $c = 4.142 \div 3.464$ Å; $Z = 4$, про-

странственная группа $Pbnm$ или $Pbn2_1$) и относятся к структурному типу наффильдита.

Вычислены параметры кристаллических решеток полученных соединений и изучены некоторые физико-химические и электрофизические свойства. Установлено, что они являются полупроводники p -типа проводимости.

Заявленный вклад авторов

Мамедов Ш. Г. – написание статьи и руководитель научного исследования. Алиев О. М. – идея научной работы и написание статьи. Аждарова Д. С. – научное редактирование текста, итоговые выводы. Агаева Р. М. – исполнитель научного исследования. Рагимова В. М. – исполнитель научного исследования.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Рустамов П. Г., Алиев О. М., Эйнуллаев А. В., Алиев И. П. *Хальколантанаты редких элементов*. М.: Наука, 1989. 238 с.
2. Levine V. F., Bethea C. G., Lambrecht Y. G., Robbins M. Nonlinear optical properties of Zn_3AgInS_7 and Zn_5AgInS_7 . *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 2013;40(2): 258–259. <https://doi.org/10.1109/JQE.1973.1077477>
3. Frumar M., Kalat, Norak J. Growth and some physical properties of semiconducting $CuPbSbS_3$ crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2011;62(3): 239–244. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(73\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(73)90011-0)
4. Kohatsu I., Wuensch B. J. The crystal structure of nuffieldite, $Pb_2Cu(Pb, Bi)Bi_2S_7$. *Zeitschrift fur Kristallographie B*. 1973;138: 343–365. <https://doi.org/10.1524/zkri.1973.138.1-4.343>
5. Kohatsu I., Wuensch B. J. The crystal structure of aikinite, $PbCuBiS_3$. *Acta Crystallographica Section B*. 1975;27(7): 1245–1252. <https://doi.org/10.1107/S0567740871003819>
6. Орлова А. Ю., Гайнов Р. Р., Дуглав А. В., Пеньков И. Н. Электронная структура и косвенные спиновые взаимодействия в бурноните ($CuPbSbS_3$) по данным ЯКР сурьмы. *Письма в ЖЭТФ*. 2013; 97(7): 479–484. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20920410>
7. Петрова И. В., Каплунник Л. Н., Бортников Н. С. и др. Кристаллическая структура синтетического робинсонита. *Доклады Академии наук СССР*. 1978;241(1): 88–90. Режим доступа: <http://www.mathnet.ru/links/25023945c613505eda5b0c048a6f26b7/dan41834.pdf>
8. Петрова И. В., Кузнецова А. И., Белоконова Е. Л. и др. О кристаллической структуре буланженита. *Доклады Академии наук СССР*. 1979;242(20): 337–340. Режим доступа: http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=dan&paperid=41989&option_lang=rus
9. Петрова И. В., Бортников Н. С., Победимская Е. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура новой синтетической Pb, Sb сульфосоли. *Доклады Академии наук СССР*. 1979;244(3): 607–609. Режим доступа: http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=dan&paperid=42281&option_lang=rus
10. Победимская Е. А., Каплунник Л. Н. Кристаллохимия сульфидов. *Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия*. М.: 1983;17: 61–62.
11. Костов И., Минчева-Стефанова И. *Сульфидные минералы*. М.: Мир; 1984. 229 с.
12. Елисеев А. А., Кузьмичева Г. М. О реализации закона простых постоянных кратных отношений в кристаллохимии халькогенидов редкоземельных элементов. *Журнал неорганической химии*. 1979;24(1): 68–73.
13. Aгаева Р. М., Kasumov V. A., Aliev O. M. Synthesis and X-ray diffraction characterization of $Cu_2LnSb_3S_7$ ($Ln = La, Nd$). *Inorganic Materials*. 2002;38(7): 645–646. <https://doi.org/10.1023/A:1016219820562>
14. Агаева Р. М., Алиев О. М. Диаграммы состояния систем $CuBiS_2$ - $LnBiS_3$ ($Ln = La, Nd$). *Неорганические материалы*. 2005;41(9): 1051–1053. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9152240>
15. Гасымов В. А., Гасымова Г. Н., Алиев О. М. Синтез и рентгенографическое исследование $FeNdSbS_4$ – аналога бертьерита. *Неорганические материалы*. 2004;40(10): 1247–1248. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17651259>
16. Алиев О. М., Аждарова Д. С., Рагимова В. М., Максудова Т. Ф. Синтез и физико-химические свойства лантансодержащего аналога минерала бертьерита $FeSb_2S_4$. *Журнал неорганической химии*. 2018;63(3): 358–361. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18030169>
17. Алиев О. М., Аждарова Д. С., Агаева Р. М., Максудова Т. Ф., Мамедов Ш. Г. Фазообразование на разрезах $Cu_2S(Sb_2, S_5, PbSb_2S_4, Pb_5Sb_4S_{11})$ - $PbCuSbS_3$ квазитройной системы Cu_2S - PbS - Sb_2S_3 и физические свойства твердых растворов $(Sb_2S_3)_{1-x}(PbCuSbS_3)_x$. *Неорганические материалы*. 2018;54(12): 1275–1280. <https://doi.org/10.1134/s0002337x18120011>
18. Алиева Р. А., Байрамова С. Т., Рагимова В. М., Алиев О. М., Багиева М. Р. Диаграммы состояния систем $CuSbS_2$ - MeS ($Me = Sb, Eu, Yb$). *Неорганические материалы*. 2010;46: 783–787. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15108820>

19. Байрамова С. Т., Багиева М. Р., Агапашаева С. М., Алиев О. М. Взаимодействие в системах $\text{CuAsS}_2\text{-MeS}$ (Me – Pb, Eu, Yb). *Неорганические материалы*. 2011;47(3): 280–283. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15598551>

20. Байрамова С. Т., Багиева М. Р., Алиев О. М. Синтез и свойства структурных аналогов минерала бурнонита. *Неорганические материалы*. 2011;47(4): 399–402. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16311211>

21. Бабанлы М. Б., Юсиров Ю. А., Абышов В. Т. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра*. Баку: Изд-во БГУ. 1993. 341 с.

22. Лазарев В. Б., Беруль С. И., Салаов А. В. *Тройные полупроводниковые соединения в системах $A^I\text{-}B^V\text{-}C^{VI}$* . М.: Наука; 1982. 150 с.

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

Информация об авторах

Агаева Рейхан, к. х. н., доцент, Азербайджанский государственный педагогический университет (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-2924-3204>;
agayeva.reyhan@mail.ru

Мамедов Шарафат Гаджиага оглы, доктор PhD по химии, доцент, с. н. с., институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Ф. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-1624-7345>
azxim@mail.ru

Аждарова Дильбар Самед, д. х. н., институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Ф. Нагиева Национальной академии наук азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-8119-733X>
dilbarazhdarova@gmail.com

Рагимова Валида Мурад, к. х. н., институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Ф. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-6974-9966>

Алиев Озбек Мисирхан, д. х. н., профессор, институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Ф. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-6411-108X>
алиевозбек@gmail.com

Поступила в редакцию 06.10.2021; одобрена после рецензирования 15.12.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.66'24

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9050>Уточнение фазовой диаграммы системы GeTe–Bi₂Te₃Т. М. Алекперова^{1,2} ✉, Х-Ю. Мейер², Э. Н. Оруджлу³, М. Б. Бабанлы³¹Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
пр. Азадлыг, 16/21, Баку AZ-1010, Азербайджан²Отдел твердого тела и теоретической неорганической химии, Институт неорганической химии,
Тюбингенский университет Эберхарда Карлса,
D-72076 Тюбинген, Германия³Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан

Аннотация

Методами дифференциального-термического анализа, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы сплавы системы GeTe–Bi₂Te₃, синтезированные по специально разработанной методике, позволяющей получить их в состоянии, максимально близком к равновесному. На основании полученных данных построена новая уточненная фазовая диаграмма системы, значительно отличающаяся от приведенной в литературе. На представленной фазовой диаграмме нашли отражение 6 тройных соединений Ge₄Bi₂Te₇, Ge₃Bi₂Te₆, Ge₂Bi₂Te₅, GeBi₂Te₄, GeBi₄Te₇ и GeBi₆Te₁₀.

Установлено, что первые два соединения образуются по твердофазным реакциям при температурах 750–800 К, а последующие четыре – по перитектическим реакциям при 863, 854, 848 и 843 К. На основе обоих исходных бинарных соединений обнаружены широкие поля гомогенности, которые при комнатной температуре достигают 10 мол. %. Эвтектика имеет состав 83 мол. % Bi₂Te₃ и кристаллизуется при 838 К. Установлено, что все выявленные тройные соединения кристаллизуются в тетрадимитоподобной слоистой структуре. Соединения Ge₄Bi₂Te₇, Ge₃Bi₂Te₆, Ge₂Bi₂Te₅ и GeBi₂Te₄ относятся к гомологическому ряду *n*GeTe–Bi₂Te₃. Их кристаллические решетки формируются внедрением бислоев GeTe внутрь пятислойников Bi₂Te₃. Соединения GeBi₄Te₇ и GeBi₆Te₁₀ являются представителями гомологического ряда GeTe–*m*Bi₂Te₃ и имеют смешанослойную структуру. На основании порошковых дифракционных данных методом Ритвельда уточнены параметры кристаллических решеток указанных соединений.

Ключевые слова: теллуриды германия-висмута, фазовая диаграмма, тетрадимитоподобные структуры, твердые растворы

Источник финансирования: Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории «Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений», созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доностиа (Испания) и частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики –Грант № EIF-GAT-5-2020-3(37)-12/02/4-M-02.

Работа выполнена также при поддержке программы DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) в рамках исследовательских грантов – «Bi-nationally Supervised Doctoral Degree».

Для цитирования: Алекперова Т. М., Мейер Х-Ю., Оруджлу Э. Н., Бабанлы М. Б. Уточнение фазовой диаграммы системы GeTe–Bi₂Te₃. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 11–18. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9050>

For citation: Alakbarova T. M., Meyer H.-J., Orujlu E. N., Babanly M. B. A refined phase diagram of the GeTe–Bi₂Te₃ system. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 11–18. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9050>

✉ Алекперова Туркан Музагим, e-mail: turkanbdu@hotmail.com

© Алекперова Т. М., Мейер Х-Ю., Оруджлу Э. Н., Бабанлы М. Б., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В последние годы значительно возрос интерес к слоистым халькогенидам как к функциональным материалам различного назначения [1–3]. К таким ценным материалам относятся тройные соединения систем A^{IV}Te–B^V₂Te₃ (A^{IV}–Ge, Sn, Pb; B^V–Sb, Bi) со слоистой тетрадимитоподобной структурой. Эти соединения давно находятся в центре внимания исследователей как термоэлектрические материалы с низкой теплопроводностью [2–8]. После открытия нового квантового состояния вещества – топологического изолятора (ТИ) [9, 10] было установлено, что соединения типов A^{IV}B^V₂Te₄, A^{IV}B^V₄Te₇, A^{IV}B^V₆Te₁₀ и др. являются трехмерными ТИ и чрезвычайно перспективны для разнообразных применений, включая спинтронику, квантовые компьютеры, медицину, системы безопасности и т. д. [11–19]. Кроме того, необходимо отметить, что сплавы Ge–B^V–Te широко применяются в оптических накопителях и в последнее время считаются основным классом материалов с обратимым фазовым переходом между их аморфной и кристаллической фазами [20–23].

Поиск и разработка методов направленного синтеза сложных неорганических фаз, в частности халькогенидных, базируется на данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соответствующих систем [15, 24]. Проведенный в [15] анализ литературных данных по фазовым равновесиям в системах A^{IV}Te–B^V₂Te₃ показал, что, несмотря на столь повышенный интерес к вышеуказанным тройным соединениям, фазовые диаграммы этих систем далеки от совершенства и нуждаются в тщательном повторном исследовании.

Системы GeTe–B^V₂Te₃ интересны тем, что в них помимо соединений гомологического ряда GeTe–mB^V₂Te₃, характерных для всех систем A^{IV}Te–B^V₂Te₃, образуются также соединения ряда nGeTe·B^V₂Te₃ [15, 25–29]. Информация о кристаллической структуре и различных физических свойствах многих из этих тройных соединений приведена в [15, 18, 25–31].

Согласно имеющимся литературным данным, квазибинарная система GeTe–Bi₂Te₃, изучена в ряде работ [25–27, 32]. Первая диаграмма состояния системы GeTe–Bi₂Te₃ была построена еще в 1965 г. [32]. Согласно этой работе, система характеризуется наличием соединений Ge₃Bi₂Te₆, GeBi₂Te₄, GeBi₄Te₇, образующихся по перитектическим реакциям, а также широких областей твердых растворов на основе на обоих

исходных бинарных соединений. В [25–27] было проведено повторные детальные рентгенографические исследования квазибинарной системы GeTe–Bi₂Te₃ и с учетом данных [32] была представлена ее компилятивная фазовая диаграмма, на которой помимо вышеуказанных тройных соединений отмечены составы некоторых других тройных соединений без указания характера и температур их образования.

Учитывая вышеизложенное, нами предпринято новое исследование фазовых равновесий в системе GeTe–Bi₂Te₃ с применением специально разработанной методики синтеза образцов. Полученный новый вариант Т-х диаграммы в области составов 0–50 мол. % Bi₂Te₃ представлен в [33].

В данной работе мы завершили исследование фазовых равновесий в системе GeTe–Bi₂Te₃ и представили ее полную фазовую диаграмму.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез

Сплавы были синтезированы в 2 этапа. Сначала сплавлением элементарных германия (CAS 7440-56-4), висмута (CAS 7440-69-9) и теллура (CAS 13494-80-9) высокой степени чистоты в вакуумированных (~10⁻² Па) кварцевых ампулах синтезировали бинарные соединения GeTe и Bi₂Te₃, которые идентифицировали методами дифференциального-термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА). Затем сплавлением этих соединений в различных соотношениях также в вакуумированных кварцевых ампулах готовили сплавы системы GeTe–Bi₂Te₃.

При разработке второго этапа синтеза мы исходили из имеющихся литературных данных [26, 34, 35] о том, что объемные образцы слоистых тетрадимитоподобных фаз, полученные широко известным методом сплавления, даже после длительного (2000–3000 ч) термического отжига не достигают равновесного состояния. Это, по-видимому, связано с тем, что в отличие от обычных объемных фаз, ван-дер-ваальсовы фазы, полученные в условиях неравновесной кристаллизации (т. е. обычное охлаждение расплава), практически не претерпевают изменений при дальнейшей термической обработке из-за очень слабой диффузии между слоями.

Учитывая это, в работах [36–39] для обеспечения высокой степени дисперсности сплавов, содержащих слоистые фазы, образцы после сплавления были закалены от жидкого состояния вбрасыванием ампул в холодную воду с последующим ступенчатым отжигом.

В данной работе нами была применена эта же методика. После сплавления образцы закаляли из жидкого состояния (950 К) в ледяной воде, а затем подвергали термическому отжигу при 800 К в течение 1000 ч.

2.2. Методы исследования

Исследования проводили методами дифференциального-термического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

ДТА проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC NETZSCH 404 F1 Pegasus system и на установке многоканального ДТА, собранной на основе электронного регистратора данных «TC-08 Thermocouple Data Logger». Порошковые дифрактограммы исходных соединений и промежуточных сплавов снимали на дифрактометре Bruker D8 с CuK α -излучением в интервале углов $2\theta = 10\div 80^\circ$. Индексирование дифрактограмм и уточнение параметров решетки проводили с помощью программного обеспечения Toras 4.2 методом Le Bail. СЭМ-ЭДС (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) проведена на сканирующем электрон-

ном микроскопе HITACHI SU8030 с детекторной системой Bruker-EDX.

Проиндексированы дифракционные картины и рассчитаны параметры решетки методом Ле Бейла с использованием программы Toras 4.2. СЭМ-изображения были получены на сканирующем электронном микроскопе HITACHI SU8030 с детекторной системой Bruker-ED.

3. Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовое исследование отожженных сплавов с содержанием > 50 мол. % Bi₂Te₃ показало однофазность образцов со стехиометрическими составами GeBi₄Te₇ и GeBi₆Te₁₀, а также с составами ≥ 90 мол. % Bi₂Te₃. На рис. 1а-с представлены порошковые дифрактограммы указанных сплавов. Все эти дифрактограммы полностью индицируются в тетрадимитоподобной гексагональной структуре. Значения параметров решетки, уточненные методом Ритвельда, приведены в табл. 1. Здесь же представлены кристаллографические параметры синтезированных нами GeTe и Bi₂Te₃, а также других тройных соединений системы GeTe–Bi₂Te₃ по данным нашей предыдущей работы [33].

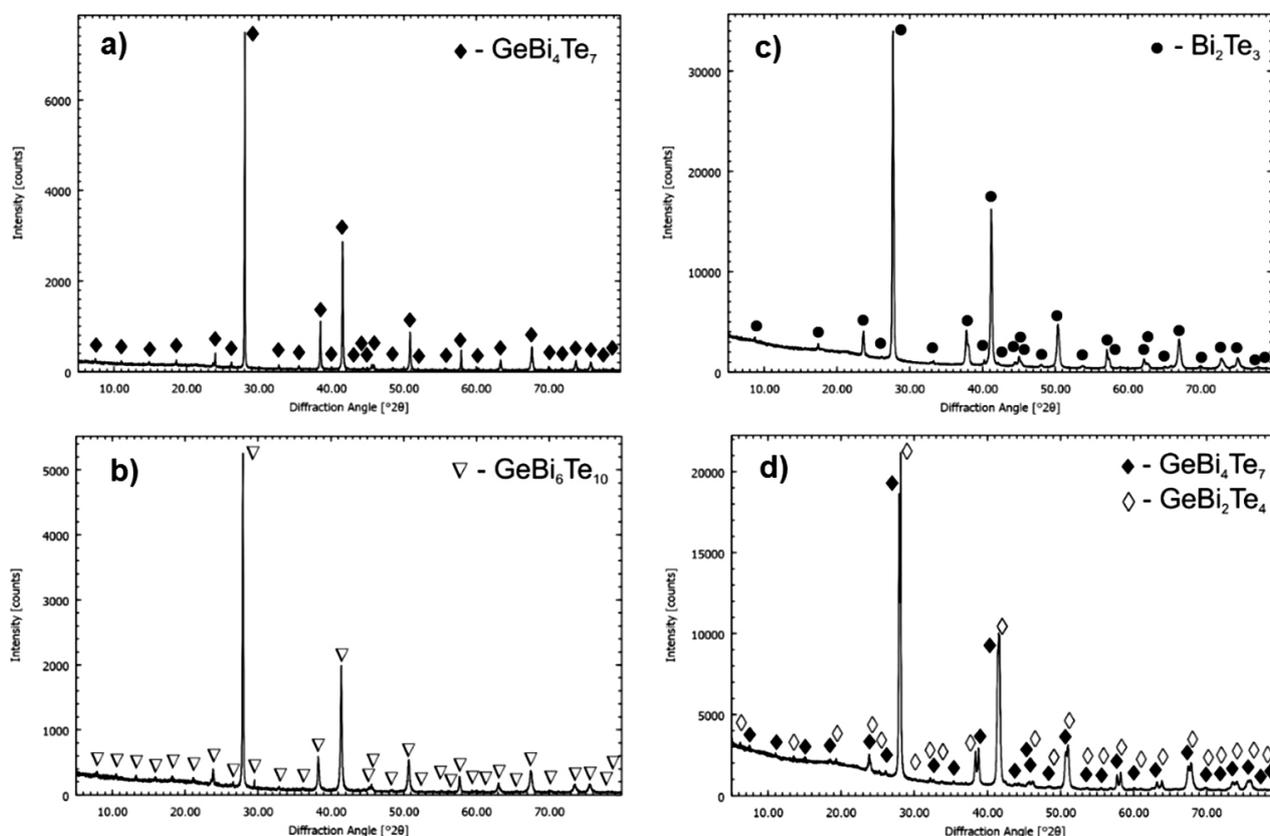


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы образцов GeBi₄Te₇ (а), GeBi₆Te₁₀ (б), 90 мол. % Bi₂Te₃ (с) и 57.5 мол. % Bi₂Te₃ (д)

Таблица 1. Кристаллографические параметры фаз в системе GeTe–Bi₂Te₃

Состав	Сингония, пространственная группа и параметры решетки, Å
GeTe	Тригональная, $R\bar{3}m$, $a = 4.1628(3)$, $c = 10.6675(8)$
Ge ₄ Bi ₂ Te ₇	Тригональная, $R\bar{3}m$, $a = 4.2638(2)$, $c = 73.271(3)$
Ge ₃ Bi ₂ Te ₆	Тригональная, $R\bar{3}m$, $a = 4.2730(3)$, $c = 62.634(4)$
Ge ₂ Bi ₂ Te ₅	Тригональная, $P\bar{3}m1$, $a = 4.2986(2)$, $c = 17.335(3)$
GeBi ₂ Te ₄	Тригональная, $R\bar{3}m$, $a = 4.3176(3)$, $c = 41.259(5)$
GeBi ₄ Te ₇	Тригональная, $P\bar{3}m1$, $a = 4.3556(2)$, $c = 23.928(4)$
GeBi ₆ Te ₁₀	Тригональная, $R\bar{3}m$, $a = 4.3572(3)$, $c = 101.911(2)$
90 мол. % Bi ₂ Te ₃	Тригональная, $R\bar{3}m$, $a = 4.3693(2)$, $c = 30.2132(2)$

Порошковые дифракционные данные также подтвердили фазовые составы сплавов из двухфазных областей GeBi₂Te₄–GeBi₄Te₇, GeBi₄Te₇–GeBi₆Te₁₀ и GeBi₆Te₁₀–β. В качестве примера на рис. 1d представлена дифрактограмма сплава состава 57.5 мол. % Bi₂Te₃. Как видно, образец состоит из двухфазной смеси GeBi₂Te₄+GeBi₄Te₇.

Результаты СЭМ находились в соответствии с данными РФА. На рис. 2 представлены СЭМ картины соединений GeBi₂Te₄, GeBi₄Te₇ и GeBi₆Te₁₀. Как видно, все образцы однофазны и имеют слоистую структуру. На рис. 3 и в табл. 2 приведены результаты определения элементного состава одного из этих соединений – GeBi₆Te₁₀, впер-

вые нашедшего отражение на фазовой диаграмме системы GeTe–Bi₂Te₃. Как видно из табл. 2, элементный состав соответствует стехиометрии указанного соединения.

На основании данных ДТА с учетом результатов РФА и СЭМ нами построена Т-х диаграмма GeTe–Bi₂Te₃ (рис. 4). Часть фазовой диаграммы в области составов 0–50 мол. % Bi₂Te₃ взята из [33]. Как видно из рис. 4, на построенной нами новой версии фазовой диаграммы нашли отражение 6 тройных соединений, 4 из которых образуются по перитектическим реакциям:

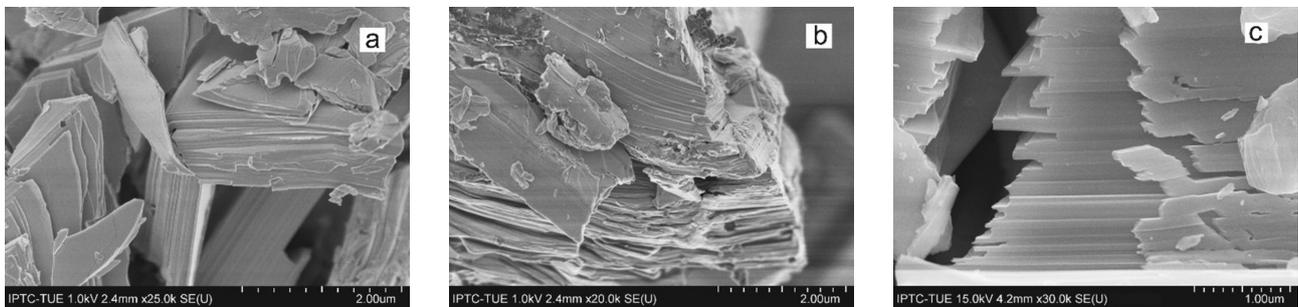


Рис. 2. СЭМ картины соединений GeBi₂Te₄ (a), GeBi₄Te₇ (b) и GeBi₆Te₁₀ (c)

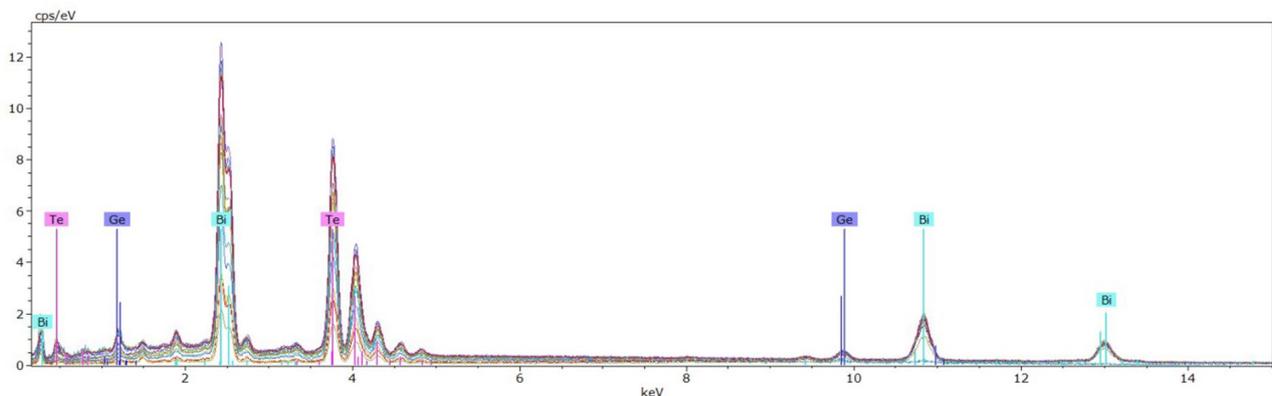


Рис. 3. ЕДС спектр монокристалла GeBi₆Te₁₀

Таблица 2. Элементный состав монокристалла GeBi₆Te₁₀ по данным ЕДС

Элемент	Серия [масс. %]	ненорм. С [масс. %]	норм. С [масс. %]	Атом. С [ат. %]	Погрешность (3 сигма) [масс. %]
Германий	К-серия	2.51	2.69	5.65	0.28
Висмут	L-серия	43.84	47.07	34.33	3.33
Теллур	L-серия	46.79	50.24	60.02	4.10
	сумма	93.14	100.00	100.00	

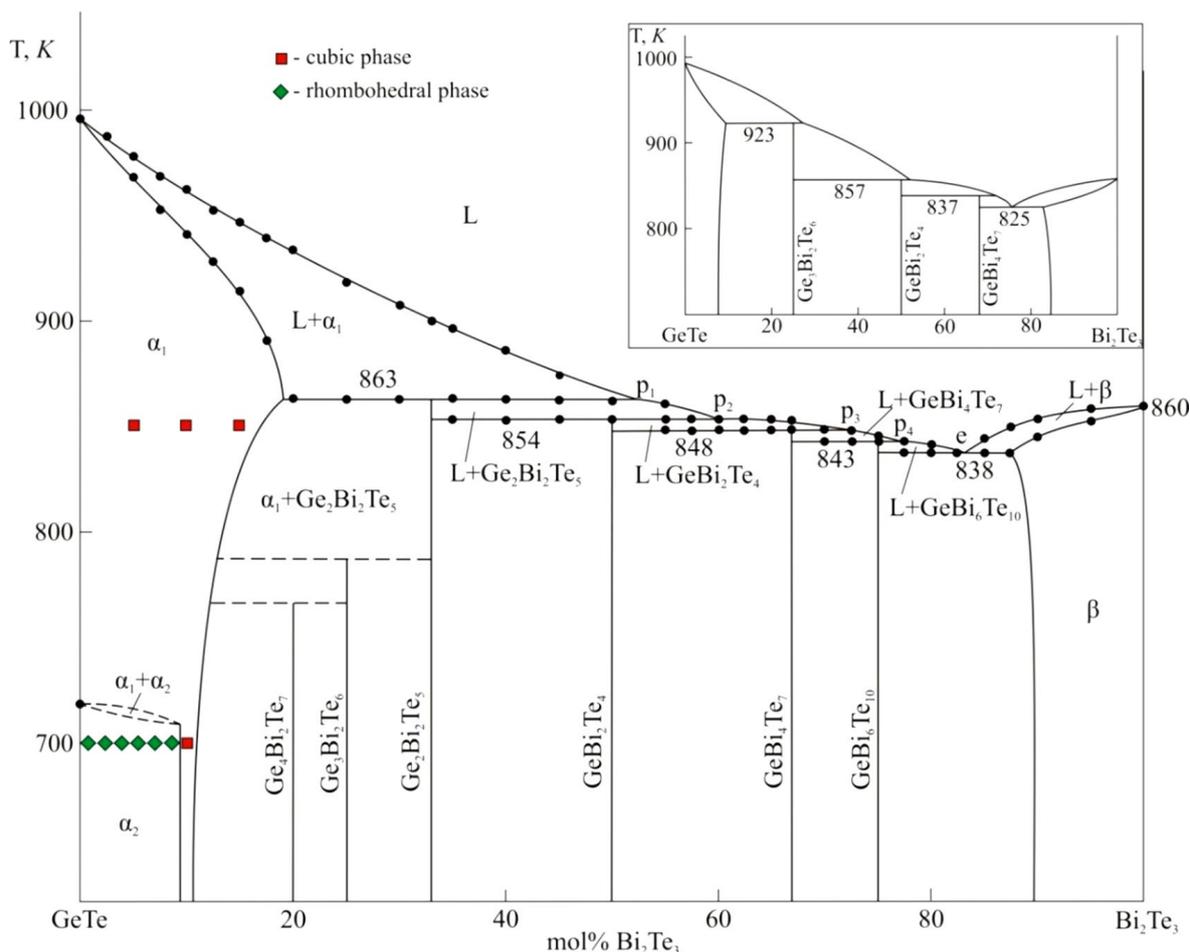
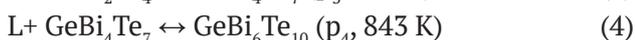
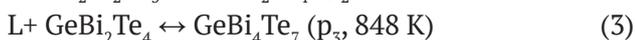
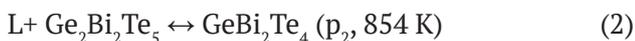


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы GeTe–Bi₂Te₃. В верхнем правом углу приведена T–x диаграмма по данным [32]



Точки перитектики имеют составы 52 (p₁), 60 (p₂), 73 (p₃) и 77 мол. % Bi₂Te₃ (p₄). В системе имеет место эвтектическое равновесие (E) с координатами эвтектики 83 мол.% Bi₂Te₃ и 838 К.

Данные по подсистеме GeTe–GeBi₂Te₄ подробно изложены и обсуждены в [33]. Характерной особенностью фазовых равновесий в данной системе является инконгруэнтный характер плавления соединений и небольшие различия (5–8°) температур перитектических реакций. Термические эффекты с такими близкими температурами нами удалось зафиксировать на кривых ДТА образцов массой 0.05–0.1 г. При больших массах образцов эти пики накладываются, образуя один большой пик. На рис. 5 в качестве примера представлены кривые ДТА нагревания образца состава 55 мол. % Bi₂Te₃ массой 0.5 и 0.1 г. Как видно, образец массой 0.5 г имеет 1 эндотермический пик, охватывающий интервал температур 848–860 К, тогда как на термограмме образца массой

0.1 г наблюдается один эндотермический пик, охватывающий интервал температур 848–860 К, тогда как на термограмме образца массой

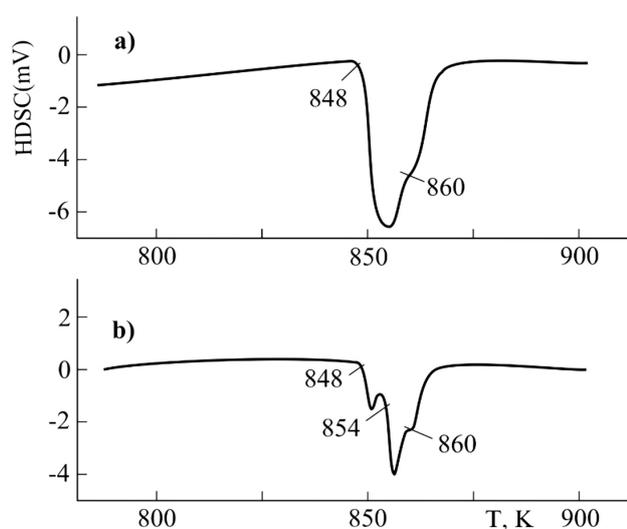


Рис. 5. Кривые ДТА нагревания образца состава 55 мол. % Bi₂Te₃ массой 0.5 (а) и 0.1 г (b)

0.1 г четко выделяются 3 эндозффекта при 848, 854 и 860 К. Согласно рис.4, первые 2 эндозффекта относятся к перитектическим реакциям (2) и (1), а третий – концу плавления.

Построенный нами новый вариант фазовой диаграммы системы GeTe–Bi₂Te₃ значительно отличается от приведенных в [25, 32] как по числу, так и по характеру и температурам образования тройных соединений (рис. 4). По нашему мнению, это может быть связано с неравновесностью образцов, полученных в [25, 32] вследствие трудности гомогенизации из-за их слоистой структуры.

3. Заключение

На основании результатов ДТА, РФА и СЭМ исследований тщательно гомогенизированных сплавов, синтезированных по специально разработанной методике, получена новая уточненная фазовая диаграмма системы GeTe–Bi₂Te₃. Показано образование в системе 6 тройных соединений – Ge₄Bi₂Te₇, Ge₃Bi₂Te₆, Ge₂Bi₂Te₅, GeBi₂Te₄, GeBi₄Te₇ и GeBi₆Te₁₀, образующихся по твердофазным (первые два) и перитектическим реакциям. Также выявлены широкие области гомогенности на основе Bi₂Te₃ и обеих модификаций GeTe. Построенная фазовая диаграмма значительно отличается от приведенных ранее в литературе.

Установлено, что все выявленные тройные соединения кристаллизуются в тетрадимитоподобной слоистой структуре. Первые 3 соединения относятся к гомологическому ряду nGeTe·Bi₂Te₃, а остальные – к ряду GeTe·mBi₂Te₃.

На основании порошковых дифрактограмм методом Ритвельда уточнены параметры кристаллических решеток выявленных тройных соединений. Мы не исключаем возможности существования также других представителей обоих гомологических рядов, однако на синтезированных нами образцах они не были обнаружены.

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. Liu X., Lee S., Furdyna J. K., Luo T., Zhang Y. H. *Chalcogenide: From 3D to 2D and Beyond*. Elsevier; 2019. 398 p.
2. Scheer R., Schock H-W., *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices*. Wiley-VCH; 2011. 384 p.
3. Ahluwalia G. K. *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*. Springer; 2016. 461 p.
4. Shevelkov A. V. Chemical aspects of the design of thermoelectric materials. *Russian Chemical Reviews*. 2008;77(1): 1–19. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003746>
5. Kohri H., Shiota I., Kato M., Ohsugi I. J., Goto T. Synthesis and thermoelectric properties of Bi₂Te₃-GeTe pseudo-binary system. *Advances in Science and Technology*. 2006;46: 168–173. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.46.168>
6. Rosenthal T., Schneider M. N., Stiewe C., Döblinger M., Oeckler O. Real structure and thermoelectric properties of GeTe-Rich germanium antimony tellurides. *Chemistry of Materials*. 2011;23(19): 4349–4356. <https://doi.org/10.1021/cm201717z>
7. Wu D., Xie L., Xu X., He J. High thermoelectric performance achieved in GeTe–Bi₂Te₃ pseudo-binary via Van der Waals gap-induced hierarchical ferroelectric domain structure. *Advanced Functional Materials*. 2019;29(18): 1806613. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806613>
8. Cao Y., Li, Z., Wu J., Huang X., Zhang S. Electrical properties of GeTe-based ternary alloys. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed*. 2018;33(2): 472–475. <https://doi.org/10.1007/s11595-018-1847-2>
9. Moore J. E. The birth of topological insulators. *Nature*. 2010;464: 194–198. <https://doi.org/10.1038/nature08916>

10. Kane C. L., Moore J. E. Topological insulators. *Physics World*. 2011;24(02): 32–36. <https://doi.org/10.1088/2058-7058/24/02/36>
11. Ereameev S. V., Landolt G., Aliyev Z. S., Babanly M. B., Amiraslanov I. R. Atom-specific spin mapping and buried topological states in a homologous series of topological insulators. *Nature Communications*. 2012;3: 635. <https://doi.org/10.1038/ncomms1638>
12. Cava R. J., Ji H., Fuccillo M. K., Gibson Q. D., Horb Y. S. Crystal structure and chemistry of topological insulators, *Journal of Materials Chemistry C*. 2013;1: 3176–3189. <https://doi.org/10.1039/C3TC30186A>
13. Papagno M., Ereameev S., Fujii J., Aliev Z.S. Multiple coexisting dirac surface states in three-dimensional topological insulator PbBi₆Te₁₀. *ACS Nano*. 2016;10(3): 3518–3524. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07750>
14. Pacile D., Ereameev S. V., Caputo M., Pisarra M., De Luca O., Grimaldi I., Fujii J., Aliev Z. S., Babanly M. B., Vobornik I., Agostino R. G., Goldoni A., Chulkov E. V., Papagno M. Deep insight into the electronic structure of ternary topological insulators: A comparative study of PbBi₄Te₇ and PbBi₆Te₁₀. *Physica Status Solidi Rapid Research Letters*. 2018;12(12): 1800341–8. <https://doi.org/10.1002/pssr.201800341>
15. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevelkov A. V., Amiraslanov I. R. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62(13): 1703–1729. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
16. Nurmamat M., Okamoto K., Zhu S., Menshchikova T. V., Rusinov I. P., Korostelev V. O., Miyamoto K., Okuda T., Miyashita T., Wang X., Ishida Y., Sumida K., Schvier E. F., Ye M., Aliev Z. S., Babanly M. B., Amiraslanov I. R., Chulkov E. V., Kokh K. A., Tereshchenko O., Shimada K., Shin S., Kimura A. Topologically non-trivial phase-change compound GeSb₂Te₄. *ACS Nano*. 2020; 14(7): 9059–9065. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04145>
17. Okamoto K., Kuroda K., Aliyev Z. S., Babanly M. B., Amiraslanov I. R. Observation of a highly spin-polarized topological surface state in GeBi₂Te₄. *Physical Review B*. 2012;86(19): 195304–195308. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.195304>
18. Sterzi A., Manzoni G., Crepaldi A., Cilento F., Zacchigna M., Leclerc M., Parmigiani F. Probing band parity inversion in the topological insulator GeBi₂Te₄ by linear dichroism in ARPES. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2018;225: 23–27. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.03.004>
19. Peng R., Ma Y., Wang H., Huang B., Dai Y. Stacking-dependent topological phase in bilayer MBi₂Te₄ (M = Ge, Sn, Pb). *Physical Review B*. 2020;101(11): 115427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.115427>
20. Siegrist T., Merkelbach P., Wuttig M. Phase change materials: challenges on the path to a universal storage device. *Annual Review of Condensed Matter Physics*. 2012;3: 215–237. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125105>
21. Tominaga J. Topological memory using phase-change materials. *MRS Bulletin*. 2018;43(05): 347–351. <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.94>
22. Jones R. O. Phase change memory materials: Rationalizing the dominance of Ge/Sb/Te alloys. *Physical Review B*. 2020;101(2): 024103. <https://doi.org/10.1103/physrevb.101.024103>
23. Liu, Y., Li, X., Zheng, H., Chen, N., Wang, X., Zhang, X., ... Zhang, S. High-Throughput screening for phase-change memory materials. *Advanced Functional Materials*. 2021;31(21): 2009803. <https://doi.org/10.1002/adfm.202009803>
24. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Taghiyev D. B., Yusibov Y. A. Some issues of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenide systems by the EMF method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;13: 1649–1671. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
25. Shelimova L. E., Karpinskii O. G., Zemskov V. S. Structural and electrical properties of layered tetradymite-like compounds in the GeTe–Bi₂Te₃ and GeTe–Sb₂Te₃ systems. *Inorganic Materials*. 2000;36(3): 235–242. <https://doi.org/10.1007/BF02757928>
26. Shelimova L. E., Karpinskii O. G., Kosyakov V. I. Homologous series of layered tetradymite-like compounds in Bi–Te and GeTe–Bi₂Te₃ systems. *Journal of Structural Chemistry*. 2000;41(1): 81–87. <https://doi.org/10.1007/BF02684732>
27. Shelimova L. E., Karpinskii O. G., Konstantinov P. P. Crystal structures and thermoelectric properties of layered compounds in the ATe–Bi₂Te₃ (A = Ge, Sn, Pb) systems. *Inorganic Materials*. 2004;40(5): 451–460. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000027590.43038.a8>
28. Jung C. S., Kim S. H., Im H. S., Park K., Park J., Ahn J-P, Yoo S. J., Kim J-G., Kim J. N., Shim J. H. In situ temperature-dependent transmission electron microscopy studies of pseudobinary mGeTe–Bi₂Te₃ (m = 3–8) nanowires and first-principles calculations. *Nano Letters*. 2015;15(6): 3923–3930. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00755>
29. Rohr F. V., Schilling A., Cava R. J. Single-crystal growth and thermoelectric properties of Ge(Bi,Sb)₄Te₇. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2013;25(7): 075804. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/7/075804>
30. Urban P., Simonov A., Weber T., O. Oeckler. Real structure of Ge₄Bi₂Te₇: refinement on diffuse scattering data with the 3D-ΔPDF method. *Journal of Applied Crystallography*. 2015;48: 200–211. <https://doi.org/10.1107/S1600576714027824>

31. Ereemeev S. V., Rusinov I. P., Echenique P. M., Chulkov E. V. Temperature-driven topological quantum phase transitions in a phase-change material Ge₂Sb₂Te₅. *Scientific Reports*. 2016;6: 38799. <https://doi.org/10.1038/srep38799>
32. Abrikosov N. X., Danilova-Dobryakova G. T. Study of the GeTe–Bi₂Te₃ phase diagram. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*. 1965;1: 57–61. (In Russ.)
33. Alakbarova T. M., Meyer H.-J., Orujlu E. N., Amiraslanov I. R., Babanly M. B. Phase equilibria of the GeTe–Bi₂Te₃ quasi-binary system in the range 0–50 mol% Bi₂Te₃. *Phase Transitions*. 2021;94(5): 366–375. <https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1937625>
34. Abrikosov N. K., Bankina V. F., Poretskaya L. V., Shelimova L. E., Skudnova E. V. *Semiconducting II–VI, IV–VI, and V–VI Compounds*. Springer US; 1969. 252 p.
35. Abrikosov, N. K., Bankina, V. F. Study of phase diagram of the system Bi–Te. *Journal of Inorganic Chemistry USSR*. 1958: 659–667. (In Russ.)
36. Hasanova G. S., Aghazade A. I., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Refinement of the phase diagram of the Bi–Te system and the thermodynamic properties of lower bismuth tellurides. *JOM*. 2021;73(5): 1511–1521. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04621-1>
37. Hasanova G. S., Aghazade A. I., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Experimental study of the phase relations and thermodynamic properties of Bi–Se system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2021. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10975-0>
38. Gasanova G. S., Agazade A. I., Babanly D. M., Tagiev D. B., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. Thermodynamic properties of bismuth selenides. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2021;95(5): 920–925. <https://doi.org/10.1134/S0036024421050137>
39. Hasanova G. S., Aghazade A. I., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Thermodynamic properties of the BiTe and Bi₈Te₉. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020;21(4): 714–719. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.714-719>

Информация об авторах

Алекперова Туркан Музагим, докторант, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (Баку, Азербайджан). <https://orcid.org/0000-0003-4913-4520>
turkanbdu@hotmail.com

Ханс-Юрген Мейер, профессор, Отдел твердого тела и теоретической неорганической химии, Институт неорганической химии, Тюбингенский университет Эберхарда Карлса (Тюбинген, Германия).

<https://orcid.org/0000-0003-2450-4011>
juergen.meyer@uni-tuebingen.de

Оруджлу Эльнур Наджаф, докторант, м. н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-8955-7910>
elnur.oruclu@yahoo.com

Магомед Баба Бабанлы, д. х. н., профессор, член-корр. НАН Азербайджана, заместитель директора по научной работе, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>
babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 10.12.2021; одобрена после рецензирования 15.01.2022; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 532.135, 537.622, 546.05

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9051>

Получение и характеристика ферритов кобальта и кобальта-цинка для магнитореологических материалов

Ю. С. Гайдук^{1✉}, Е. В. Коробко², Д. А. Котиков¹, И. А. Свито¹, А. Е. Усенко¹, В. В. Паньков¹

¹Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск 220030, Республика Беларусь

²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной Академии Наук Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, Минск 220072, Республика Беларусь

Аннотация

Целью работы являлось получение образцов и определение структурных, морфологических, магнитных и магнитореологических свойств порошков феррита кобальта и феррита кобальта-цинка с целью использования их в качестве функционального компонента магнитореологических жидкостей.

Ферриты кобальта CoFe_2O_4 и кобальта-цинка $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ получены методом соосаждения водных растворов солей с последующей термической обработкой осадков и исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и магнитометрии.

Синтезированные ферриты являются полидисперсными порошками с размером первичных частиц 300–400 нм, размером областей когерентного рассеяния 22–33 нм и обладают высоким напряжением сдвига в магнитореологических суспензиях, в 2.5 раз превышающим соответствующую величину для наноразмерных частиц. Высокотемпературный отжиг приводит к существенному росту удельной намагниченности порошков, а также напряжения сдвига в суспензиях, приготовленных на их основе. Легирование цинком феррита кобальта приводит к увеличению удельной намагниченности и реологических характеристик.

Исследованные материалы обладают высоким напряжением сдвига в суспензиях (~ 2.5 кПа при 650 мТл), и могут быть использованы в качестве функционального наполнителя магнитореологических материалов.

Ключевые слова: феррит кобальта, феррит кобальта–цинка, магнитореологические материалы

Для цитирования: Гайдук Ю. С., Коробко Е. В., Котиков Д. А., Свито И. А., Усенко А. Е., Паньков В. В. Получение и характеристика ферритов кобальта и кобальта-цинка для магнитореологических материалов *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 19–28. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9051>

For citation: Haiduk Yu. S., Korobko E. V., Kotikov D. A., Svito I. A., Usenka A. E., Pankov V. V. Preparation and characterization of cobalt and cobalt-zinc ferrites for magnetorheological materials. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 19–28. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9051>

✉ Гайдук Юлиан Станиславович, e-mail: j_hajduk@bk.ru

© Гайдук Ю. С., Коробко Е. В., Котиков Д. А., Свито И. А., Усенко А. Е., Паньков В. В., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Магнитные жидкости (МЖ) и магнитореологические жидкости (МРЖ) относятся к материалам, управляемым магнитным полем. Различие между ними связывается с величиной магнитореологического эффекта, который в случае МРЖ значительно превышает таковой в МЖ. Как правило, МЖ содержат наноразмерные магнитные частицы, а их концентрация в композиции не превышает нескольких объемных процентов. В МРЖ содержание магнитных частиц может достигать 50 об. %, а размер этих частиц обычно больше 0.1 мкм [1]. МРЖ находят практическое применение в качестве активной среды демпфирующих устройств, предназначенных для защиты транспортных средств, промышленного оборудования, зданий и сооружений от вибраций и других механических воздействий, герметизации валов, для изготовления протезов, устройств отката и наката артиллерийских орудий и др. [2].

Главным способом увеличения магнитореологического отклика суспензий является увеличение намагниченности микро- и наноразмерных магнитных частиц с одновременным снижением коэрцитивной силы, а также получение анизометричных частиц (например, игольчатой формы). Для решения указанной задачи необходимо совершенствование методик синтеза магнитных материалов. Перспективно использование не только отдельно микрочастиц или наночастиц, но и их комбинирование. Известно, что микронные частицы проявляют более выраженный магнитореологический эффект, а добавка к ним наночастиц оказывает стабилизирующее влияние на суспензию, предотвращая или замедляя процессы агрегации и седиментации. При совокупном действии ряда факторов (морфология частиц, намагниченность, коэрцитивная сила, массовая доля в суспензии) возможно проявление синергического эффекта, в результате которого происходит сверхсуммарное увеличение вязкости.

В качестве перспективных ферримангнитных материалов активно исследуются феррит кобальта и ферриты кобальта-цинка, которые получают обычно методами соосаждения [3–6], золь-гель методом [7], методом электростатического распыления [8] и другими способами. Феррит цинка имеет решетку кубической шпинели с нормальным типом распределения катионов по подрешеткам, а феррит кобальта обладает обратным распределением катионов. Структурные отклонения вызывают неравновесное

распределение катионов в решетке, что является причиной изменения магнитных свойств [9–11]. Кроме того, изменяя распределение катионов в решетке феррита, за счет образования твердых растворов между отдельными составами ферритов можно в известных пределах менять магнитные свойства материала. Например, введение немагнитного иона Zn^{2+} в решетку феррита кобальта, занимающего преимущественно тетраэдрические позиции, приведет к миграции ионов Fe^{3+} в октаэдрические позиции, что вызовет увеличение магнитного момента.

В предыдущей работе [12] нами был разработан метод управления магнитными свойствами кобальт-цинкового феррита путем замещения ионов кобальта в структуре Co,Zn -шпинели немагнитным двухвалентным катионом, в данном случае цинком. Было обнаружено, что увеличение намагниченности и снижение коэрцитивной силы происходит вплоть до содержания цинка $x = 0.35$ ($Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$). Полученный методом распылительной сушки с последующим отжигом в матрице инертного компонента $NaCl$ феррит указанного состава представлял собой однородные по размеру (~ 50 нм) частицы, часть из которых находилась в суперпарамагнитном состоянии. Порошок имел удельную намагниченность около ~ 45 А·м² кг⁻¹ и в суспензии индустриального масла показывал напряжение сдвига ~ 1 кПа при индукции магнитного поля 600 мТл [12].

Целью настоящей работы являлось изучение структуры, морфологии, магнитных и магнитореологических свойств порошков феррита кобальта и феррита кобальта-цинка с целью использования их в качестве функционального компонента магнитореологических материалов, в частности, магнитореологических жидкостей. Для увеличения среднего размера частиц, удельной намагниченности и, как следствие, напряжения сдвига в суспензиях ферритов, была использована методика осаждения из растворов с последующей высокотемпературной обработкой осадков на воздухе.

2. Экспериментальная часть

Порошок феррита $CoFe_2O_4$ получали из растворов исходных солей с последующим высокотемпературным отжигом. Навески $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ массой 36.54 г, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ массой 52.54 г растворяли в 1 л дистиллированной воды, при интенсивном перемешивании быстро вливали раствор аммиака. Проводили контроль значения кислотности образовавшейся суспензии

(pH = 11.0). Суспензию нагревали до 90 °С. Выпавший осадок отмывали методом магнитной декантации, после чего прокаливали при 740 °С в течение 8 ч на воздухе и перетирали в агатовой ступке.

Для получения $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ навески $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ массой 16.25 г, ZnCl_2 массой 4.26 г, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ массой 49.81 г растворяли в 1.5 л дистиллированной воды. Раствор выдерживали в магнитной мешалке 5 минут для достижения полной гомогенизации. В полученный раствор солей при интенсивном перемешивании вливали раствор аммиака и при помощи индикаторной бумаги проводили контроль значения кислотности образовавшейся суспензии (pH = 11.0). Суспензию нагревали до 90 °С. Выпавший осадок отмывали методом магнитной декантации [12], после чего прокаливали при 740 °С в течение 8 ч и перетирали в агатовой ступке.

Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (CoK_α -излучение, $\lambda = 0.1790$ нм) в интервале углов $2\theta = 6 - 90^\circ$. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению дифракционных отражений (метод Шеррера).

Рентгеновская плотность рассчитывалась по формуле:

$$d_x = \frac{8M}{a^3 N_A}, \quad (1)$$

где M – формальная молекулярная масса; a – параметр кристаллической решетки, Å; N_A – число Авогадро.

Для оценки степени кристалличности образцов пользовались соотношением:

$$\left(1 - \frac{I_{\text{фон}}}{I_{311}}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

где I_{311} – интенсивность рефлекса шпинели, соответствующего кристаллографическому направлению 311; $I_{\text{фон}}$ – интенсивность фоновой линии рентгенограммы.

Плотность дислокаций δ (число линий на 1 м^2) оценивали по формуле:

$$\delta = \frac{1}{D^2}. \quad (3)$$

ИК-спектры записывали на спектрометре AVATAR FTIR-330 (Thermo Nicolet) в области волновых чисел (ν) 400–700 см^{-1} с разрешением $\pm 1 \text{ см}^{-1}$. Запись производили методом диффузионного рассеяния при помощи приставки Smart Diffuse Reflectance.

Метод сканирующей электронной микроскопии применяли для изучения структуры поверхности поликристаллических и плёночных образцов на приборе LEO 1420. Одновременно методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-анализ) определяли соотношение концентрации атомов металлов в порошках ферритов и особенности их распределения на поверхности частиц.

Исследования магнитных характеристик проводилось на установке Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd, где были записаны петли гистерезиса при температурах 10 и 300 К и индукции магнитного поля $B_{\text{max}} = 8$ Тл. Масса образцов без капсулы составляла 0.04134 г для CoFe_2O_4 и 0.0685 г для $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Зависимость напряжения сдвига (τ) суспензий от величины магнитной индукции приложенного магнитного поля измеряли на ротационном вискозиметре Physica MCR 301 Anton Paar в режиме постоянной скорости сдвига (связующее Mobil 22, скорость сдвига $\gamma = 200 \text{ с}^{-1}$, $T = 20^\circ \text{C}$). Суспензии порошков в связующем были приготовлены при помощи ультразвукового диспергатора UZDM–2 с частотой 44 кГц.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры РФА ферритов CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных методом соосаждения с последующей термической обработкой на воздухе (740 °С, 8 ч), и, для сравнения, спектр РФА феррита $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученного ранее [12] методом распылительной сушки с последующей термической обработкой на воздухе (740 °С, 8 ч).

Исходя из анализа спектров РФА, можно сделать вывод о том, что во всех трех случаях в выбранных условиях термообработки полностью завершается образование шпинельной структуры феррита (пространственная группа $Fd\bar{3}m$). При этом дифракционные рефлексы отличаются высокой интенсивностью и малым уширением, что свидетельствует о формировании высокопорядоченной кристаллической решетки. Позиции рефлексов и их относительные интенсивности указывают на наличие лишь одной фазы со структурой шпинели. Структурные параметры кристаллической решетки приведены в табл. 1.

Размер областей когерентного рассеяния, соответствующий физическим размерам кристаллитов, составляет для $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученного методом соосаждения, 33 нм, что значительно больше, чем для образца, полученно-

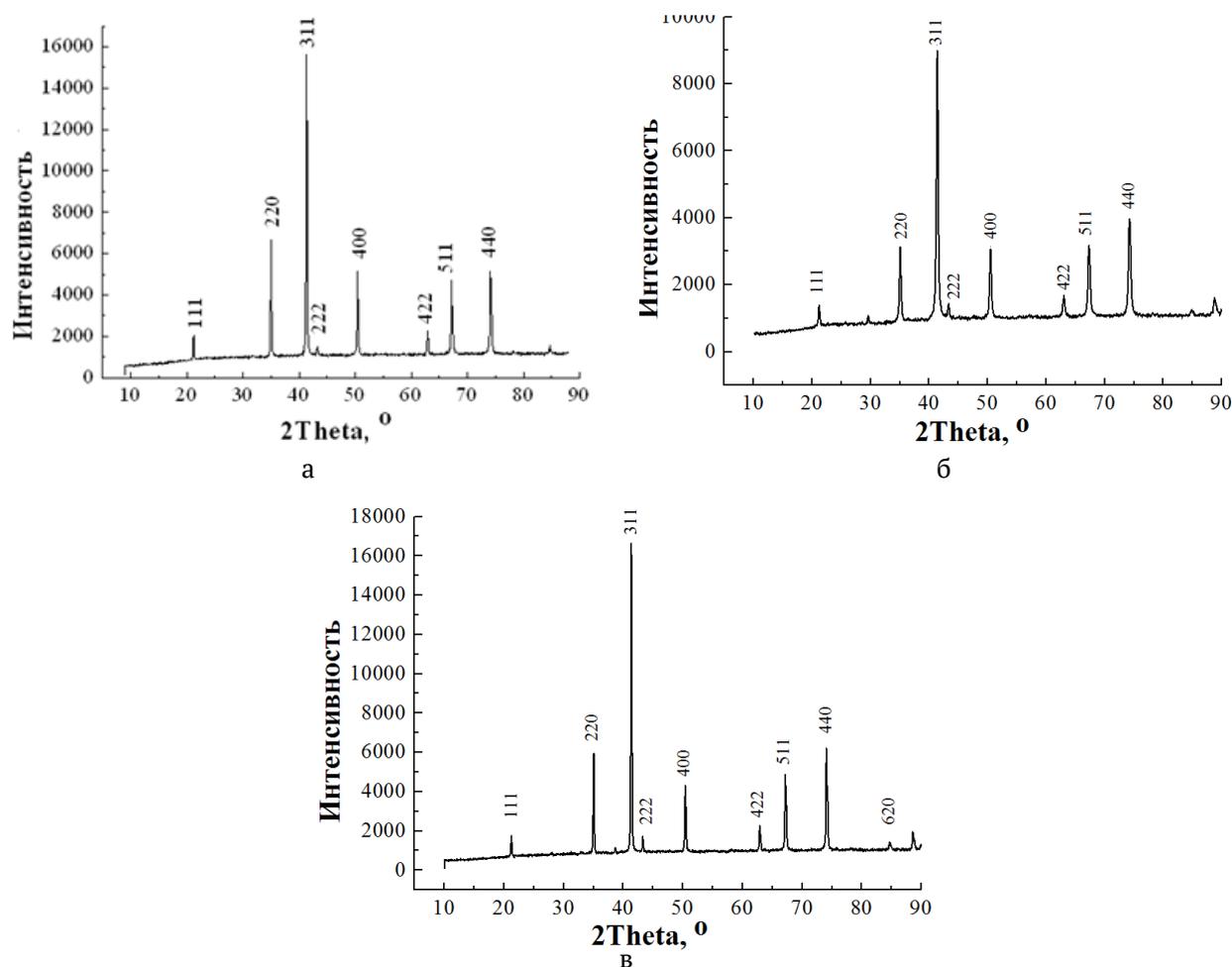


Рис. 1. Спектры РФА: а) $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (распылительная сушка); б) CoFe_2O_4 (соосаждение); в) $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (соосаждение)

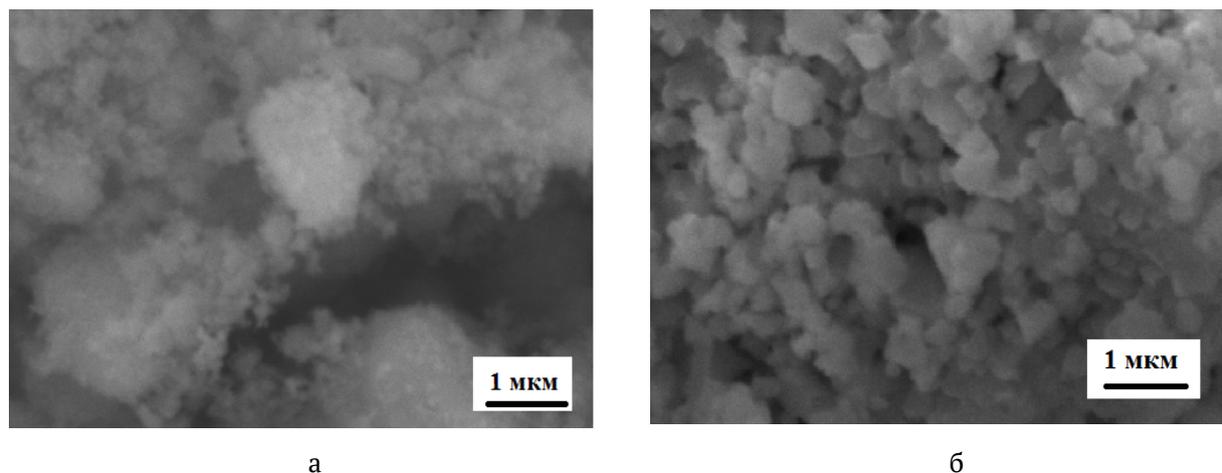
Таблица 1. Структурные параметры кристаллической решётки: постоянная решётки a , объём элементарной ячейки V , размер ОКР D , плотность дислокаций δ , рентгеновская плотность d_x , степень кристалличности d_c для порошков $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (распылительная сушка) (1), CoFe_2O_4 (соосаждение) (2), $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (соосаждение) (3)

Образец	$a, \text{Å}$	$V, \text{нм}^3$	$D, \text{нм}$	$\delta \times 10^2 \text{нм}^{-2}$	$d_x, \text{г/см}^3$	$d_c, \%$
1	8,3998	592,626	20	0,2500	5,310	85
2	8,3898	590,554	22	0,2066	5,279	88
3	8,4037	593,488	33	0,0918	5,293	94

го методом распылительной сушки (20 нм). Это объясняется тем, что отжиг феррита в инертной среде хлорида натрия затрудняет рост кристаллитов. Также образцы, полученные методом соосаждения, отличаются более высокой степенью кристалличности и значительно меньшей плотностью дислокаций.

На рис. 2. представлены фрагменты СЭМ микрофотографий исследованных порошков CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, которые показывают высокую степень агломерации частиц порош-

ков. Агломераты размером более 1 мкм возникают либо за счет свойств поверхности частиц, либо за счет того, что при данных условиях термообработки начался первый этап спекания частиц с образованием небольших перешейков между ними. Первичные частицы имеют размеры 300–400 нм и характерную форму с выраженной огранкой. Более закристаллизованными выглядят частицы $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, так как температура синтеза и спекания феррита цинка гораздо ниже, чем феррита кобальта.



а

б

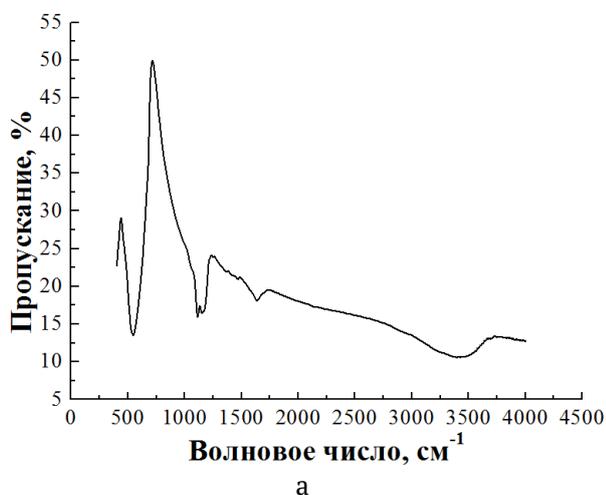
Рис. 2. СЭМ-микрофотографии: а) CoFe_2O_4 (соосаждение); б) $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (соосаждение)

Сравнение размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния), рассчитанных по методу рентгеновской порошковой дифракции (табл. 1), с размерами частиц показывает, что отдельные частицы включают в себя несколько кристаллитов и являются многодоменными после проведенной термообработки при 740 °С. Известно, что критический размер перехода однодоменной частицы в область многодоменности при 300 К находится в области 40 нм, например, для феррита кобальта [13]. В области перехода к ферромагнитному состоянию с ростом размера частиц кристаллит самопроизвольно распадается на несколько доменов, чтобы уменьшить большую энергию намагничивания, которой обладает частица с одним доменом.

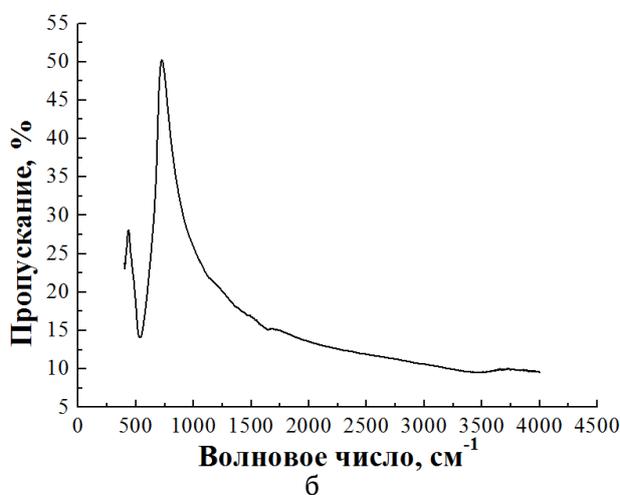
На рис. 3. представлены ИК-спектры поглощения порошков CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

В области характеристических частот в обоих спектрах CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ хорошо выражены комбинированные полосы колебаний валентных связей $\text{Me}-\text{O}$ (при 414 и 567 cm^{-1}). Полосу при 414 cm^{-1} принято относить к октаэдрическим колебаниям металла $\text{Me}_{\text{окта}} \leftrightarrow \text{O}$, а полосу при 567 cm^{-1} – к внутренним валентным колебаниям металла в узле $\text{Me}_{\text{тетра}} \leftrightarrow \text{O}$ [5]. Указанные полосы поглощения имеются и на спектре $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученном методом распылительной сушки [12]. Во всех случаях полосы имеют высокую степень разрешения, что может быть связано с высокой степенью упорядоченности кристаллической структуры.

Широкая полоса поглощения при 1600 cm^{-1} [12], связанная с колебаниями адсорбированной воды [11], выражена значительно слабее в образце CoFe_2O_4 (рис. 3а) и почти отсутствует в образце $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (рис. 3б). Также в спект-



а



б

Рис. 3. ИК-спектр поглощения: а) CoFe_2O_4 ; б) $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$

ре $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученном методом распылительной сушки, наблюдалось поглощение при $2100\text{--}2300\text{ см}^{-1}$, $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, вблизи 1000 см^{-1} (предположительно связанные с адсорбированными молекулами CO_2 и ионами NO_3^-). Соответствующие полосы поглощения значительно слабее выражены в спектре образца CoFe_2O_4 (рис. 3а) и отсутствуют в спектре образца $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученного методом соосаждения (рис. 3б).

На рис. 5 показано изменение намагниченности CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных методом соосаждения, в зависимости от индукции магнитного поля. Оба порошка демонстрируют ферромагнитное поведение. При этом значения удельной намагниченности порошка для $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в нашем случае превышают значения удельной намагниченности кобальт-цинковых ферритов того же состава, полученных с помощью других подходов, например, золь-гель методом ($60\div 80\text{ А}\cdot\text{м}^2\text{ кг}^{-1}$) [14, 15], методом соосаждения из водных растворов неорганических солей ($40\div 70\text{ А}\cdot\text{м}^2\text{ кг}^{-1}$) [16], $60\div 90\text{ А}\cdot\text{м}^2\text{ кг}^{-1}$) [17].

В предыдущей работе было показано, что с увеличением содержания цинка в составе кобальт-цинкового феррита отмечается рост намагниченности насыщения. Так для порошка $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ намагниченность составила $M_s = 42.6\text{ А}\cdot\text{м}^2\text{ кг}^{-1}$, а для CoFe_2O_4 $M_s = 25.0\text{--}26.0\text{ А}\cdot\text{м}^2\text{ кг}^{-1}$. При увеличении концентрации ионов Zn^{2+} от 0 до 0.35 общая намагниченность ($M_{\text{окт}}/M_{\text{тет}}$) для $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ также повышается из-за вытеснения ионами цинка части ионов железа в октаэдрические позиции шпинели. При этом происходит увеличение межподрешеточного АВ сверхобменного взаимодействия с ростом намагниченности феррита [12]. Когда же количество замещающих ионов Zn^{2+} становится достаточно велико ($x > 0.35$) начинается антиферромагнитное взаимодействие ионов Fe^{3+} , находящихся в соседних положениях в октаэдрической подрешетке, то есть ВВ взаимодействие,

что приводит к уменьшению общего магнитного момента [12].

Также ранее было установлено, что легирование ионами цинка феррита кобальта приводит к снижению коэрцитивной силы при одинаковых размерах частиц [7, 12], что связывается с уменьшением магнитной анизотропии легированных порошков. Максимальным значением коэрцитивной силы обладают частицы критического размера, то есть на границе перехода в ферри-магнитное состояние. В случае феррита кобальта этот размер составляет $\sim 40\text{ нм}$, с дальнейшим увеличением размера частиц коэрцитивная сила начинает снижаться. Такую зависимость можно объяснить на основе доменной структуры, критического размера частиц, а также на основании величины анизотропии поверхности и межкристаллитных границ. Полученное нами значение коэрцитивной силы при 300 К равно 0.27 кЭ , гораздо меньше теоретически рассчитанного для феррита кобальта 5.3 кЭ [13], что свидетельствует о ферримагнитном состоянии частиц.

Магнитные параметры порошков, рассчитанные из петель магнитного гистерезиса CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, приведены в табл. 2.

Форма кривых намагниченности, представленных на рис. 4, близка к форме, известной из литературных данных, и характеризуется значительной прямоугольностью [18]. Как следует из данных табл. 2, величина M_s с увеличением температуры снижается незначительно, в то время как значения приведенной остаточной намагниченности M_r/M_s и коэрцитивной силы H_c снижаются очень заметно. Такая зависимость связывается с тепловыми флуктуациями намагниченности индивидуальных частиц [18–20]. Для CoFe_2O_4 при низких температурах $M_r/M_s = 0.83$, что в соответствии с моделью Стоунера–Вольфарта (Stonerand–Wohlfarth) указывает на проявление кубической анизотропии, в то время как для $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ она отсутствует ($M_r/M_s < 0.5$)

Таблица 2. Параметры кривых намагничивания порошков CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (намагниченность насыщения M_s , приведенная остаточная намагниченность M_r/M_s , коэрцитивная сила H_c)

T, К	CoFe_2O_4			$\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$		
	M_s , $\text{А}\cdot\text{м}^2\text{ кг}^{-1}$	M_r/M_s	H_c , кЭ	M_s , $\text{А}\cdot\text{м}^2\text{ кг}^{-1}$	M_r/M_s	H_c , кЭ
10	83.3	0.77	12.5	123.6	0.44	1.35
100	83.5	0.74	8.0	122.4	0.39	1.1
200	80.7	0.60	3.1	112.5	0.23	0.5
300	73.2	0.37	0.27	97.9	0.12	0.1

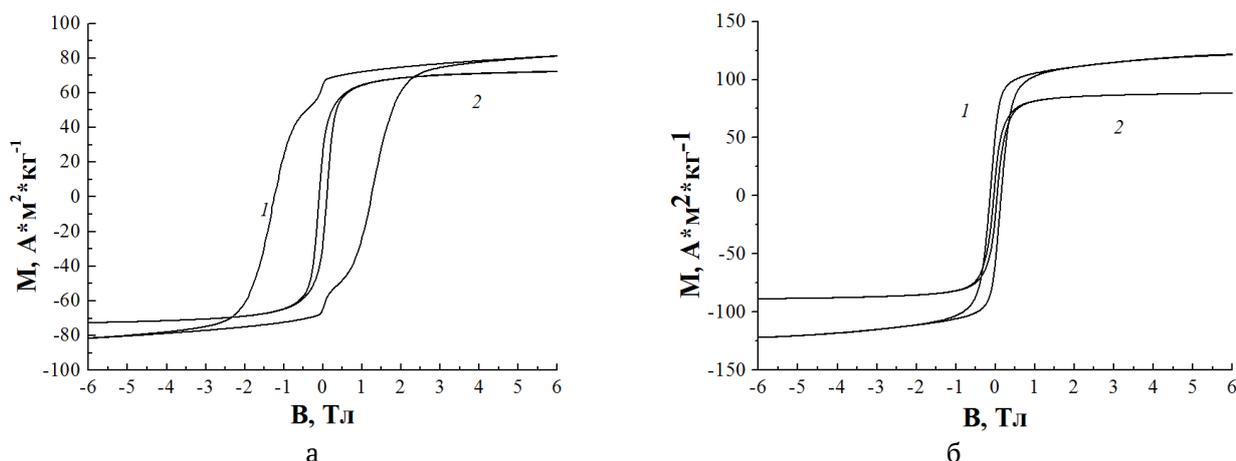


Рис. 4. Кривые зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля при различных температурах 1 – 10 К, 2 – 300 К: а) $CoFe_2O_4$; б) $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$

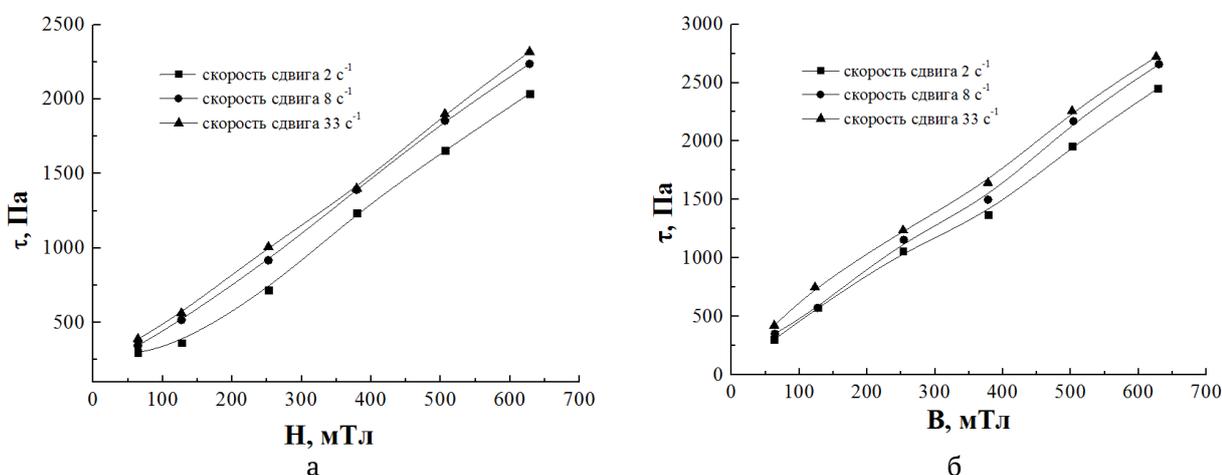


Рис. 5. Зависимость напряжения сдвига МРЖ, содержащей 20 масс. % порошка феррита, в Mobil 22, от индукции магнитного поля при скоростях сдвига 2, 8, 33 s^{-1} : а) $CoFe_2O_4$; б) $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$

[12]. Необычные перегибы на кривых намагничивания (рис. 4а) могут быть обусловлены взаимодействием между жестким и мягким режимами анизотропии, полидисперсностью порошка, формой частиц и их взаимодействием между собой [12].

Как следует из данных табл. 2, коэрцитивная сила цинксодержащего феррита значительно ниже, чем для $CoFe_2O_4$. Это, прежде всего, связано с характеристической константой анизотропии материала и напрямую связано с введением в структуру феррита ионов цинка [12]. Кроме того, наличие в образцах неоднородностей, примесей, дефектов кристаллической решетки, препятствующих перемагничиванию образца, также приводит к росту H_c . Эти факторы связаны с методикой синтеза образца. Порошок $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$, полученный в данной работе, при 300 К обладает $H_c = 0.1$ кЭ, в то время как полу-

ченный методом распылительной сушки в среде хлорида натрия – 0.4 кЭ [12]. В случае МРЖ желательно использовать ферриты с меньшей коэрцитивной силой, чтобы повысить магнитоуправляемость композиции.

Сравнение значений M_s для $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$, полученного методом распылительной сушки, с последующим отжигом в среде NaCl, приведенных в работе [12] и полученного методом соосаждения с последующим обжигом на воздухе в тех же условиях, приведенные в табл. 2, показывает заметный рост удельной намагниченности для метода соосаждения. Высокотемпературный отжиг порошка $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ на воздухе по сравнению с отжигом в матрице NaCl приводит к формированию частиц большего размера и более высокими значениями степени кристалличности. Приповерхностный слой в таких частицах с неупорядоченной ориента-

цией спинов оказывает заметно меньшее влияние на магнитные свойства частиц, чем в первом случае, поэтому значения удельной намагниченности оказываются существенно выше. Таким образом, найденный режим термообработки оказался оптимальным для получения высоких значений намагниченности для состава $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$. В этом случае была сведена к минимуму негативная роль немагнитного поверхностного слоя частиц, и сами они сохранили свою индивидуальность на наноуровне без спекания друг с другом.

Полученные методом соосаждения порошки CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ обладали большой маслосемкостью и формировали устойчивые суспензии в индустриальном масле Mobil 22, что делает возможным их применение в качестве функционального наполнителя различных магнитореологических материалов, включая магнитореологические суспензии на основе карбонильного железа в синтетическом масле. В последнем случае добавки ферритов выполняли бы модифицирующую и стабилизирующую функции. На рис. 5 представлены зависимости напряжения сдвига от индукции магнитного поля при различных скоростях сдвига для МРЖ, содержащей 20 масс. % порошка феррита, в индустриальном масле Mobil 22.

Высокие значения напряжения сдвига (2500 Па и более) при 650 мТ позволяют рассматривать исследованные порошки как перспективные материалы для указанных выше целей. Для сравнения интересно отметить, что исследованный ранее порошок $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученный методом распылительной сушки при 650 мТ, показывал напряжение сдвига ~ 1000 Па [12]. Такое существенное, более чем в 2 раза, увеличение напряжения сдвига в полученных образцах следует связывать с условиями синтеза порошков, в особенности с высокотемпературным отжигом. Отжиг ведет не только к некоторому увеличению размера частиц и степени кристалличности (от 85 до 97 %), но и к изменению формы частиц от округлой к гранеобразной при сравнении порошков $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных методом распылительной сушки [12] и методом соосаждения. Такие морфологические изменения влияют на реологическое поведение порошков в суспензии, приводя к увеличению значений величины напряжения сдвига. При этом может увеличиваться плотность и маслосемкость частиц.

4. Выводы

Предложен способ получения феррита кобальта и феррита кобальта-цинка, основанный на методе соосаждения из водных растворов соответствующих солей, включающий высокотемпературную обработку осадков на воздухе, позволяющий получить высококристаллические полидисперсные порошки, обладающие высокой удельной намагниченностью насыщения ($97.9 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ при 300 К).

Синтезированные ферриты являются полидисперсными порошками с размером первичных частиц 300–400 нм, размером областей когерентного рассеяния 22–33 нм и обладают высоким напряжением сдвига в магнитореологических суспензиях, в 2.5 раз превышающим соответствующую величину для наноразмерных частиц.

Получены суспензии порошков ферритов с индустриальным маслом Mobil 22 (20 масс. %) для исследования зависимостей напряжения сдвига от индукции магнитного поля. Высокое значение напряжения сдвига (2.5 кПа) при сравнительно невысокой индукции магнитного поля (от 600 мТл и выше) позволяют считать полученные материалы перспективным для использования в качестве функционального наполнителя различных магнитореологических материалов, в том числе для магнитореологических суспензий демпферных устройств.

Заявленный вклад авторов

Гайдук Ю. С. – написание статьи, синтез материалов, проведение исследования, интерпретация результатов. Коробко Е. В. – проведение исследования (магнитореологические измерения), участие в интерпретации результатов, научное редактирование. Котиков Д. А. – проведение исследования (ИК-спектроскопия), научное редактирование. Свито И. А. – проведение исследования (магнитометрия), участие в интерпретации результатов. Усенко А. Е. – научное руководство, участие в интерпретации результатов. Паньков В. В. – научное руководство, концепция исследования, участие в интерпретации результатов, 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. Vekas L. Ferrofluids and magnetorheological fluids. *Advances in Science and Technology*. 2008;54(1):127–136. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.54.127>
2. Беляев Е. С., Ермолаев А. И., Титов Е. Ю., Тумаков С. Ф. *Магнитореологические жидкости: технологии создания и применение*. Н. Новгород; Нижегород. гос. техн. ун-т им. П. Е. Алексеева. 2017. 94 с. <http://www.vntr.ru/lib/vntr18-VOL7.pdf>
3. Mayekar J., Dhar V., Radha S. Synthesis, Characterization and magnetic study of zinc ferrite nanoparticles. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2016;5(5): 83678371. <https://doi.org/10.15680/IJIR-SET.2016.0505268>
4. Rani B. J., Ravina M., Saravanakumar B., Ravi G., Ganesh V., Ravichandran S., Yuvakkumar R. Ferrimagnetism in cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2018;14: 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.01.012>
5. Manouchehri S., Ghasemian Z., Shahbazi-Gahrouei D., Abdolah M. Synthesis and characterization of cobalt-zinc ferrite nanoparticles coated with DMSA. *Chem Xpress*. 2013;2(3):147–152. <https://www.tsijournals.com/articles/synthesis-and-characterization-of-cobaltzinc-ferritenanoparticles-coated-with-dmsa.pdf>
6. Lopez. P. P. J., Gonzalez-Bahamon L. F., Prado J., Caicedo J. C., Zambrano G., Gomez M. E., Esteve J. Study of magnetic and structural properties of ferrofluids based on cobalt-zinc ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012;324(4): 394–402. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.07.040>
7. Singhal S., Namgyal T., Bansal S., Chandra K. Effect of Zn substitution on the magnetic properties of cobalt ferrite nano particles prepared via sol-gel route. *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications*. 2010;2(6): 376–381. <http://dx.doi.org/10.4236/jemaa.2010.26049>
8. Gaikwad R. S., Chae S.-Y., Mane R. S., Han S.-H., Joo O.-S. Cobalt ferrite nanocrystallites for sustainable hydrogen production application. *International Journal of Electrochemistry*. 2011: 1–6. <https://doi.org/10.4061/2011/729141>
9. Ladole C. A. Preparation and characterization of spinel zinc ferrite ZnFe_2O_4 . *International Journal of Chemical Science*. 2012;10(3): 12301234. *Режим доступа*: <https://www.tsijournals.com/articles/preparation-and-characterization-of-spinel-zinc-ferrite-znfe2o4.pdf>
10. Raghuvanshi S., Kane S. N., Tatarchuk T. R., Mazaleyrat F. Effect of Zn addition on structural, magnetic properties, antistructural modeling of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano ferrite. *AIP Conference Proceedings* 1953. 2018: 030055. <https://doi.org/10.1063/1.5032390>
11. Sawadzky G. A., Van der Woude F., Morrish A. H. Cation distributions in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel CoFe_2O_4 . *Journal of Applied Physics*. 1968;39(2): 1204–1206. <https://doi.org/10.1063/1.1656224>
12. Гайдук Ю. С., Коробко Е. В., Шевцова К. А., Котиков Д. А., Свито И. А., Усенко А. Е., Ивашенко Д. В., Фахми А., Паньков В. В. Синтез, структура и магнитные свойства кобальт-цинкового наноферрита для магнитореологических жидкостей. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 28–38. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2526>
13. Chinnasamy C. N., Jeyadevan B., Shinoda K., Tohji K., Djayaprawira D. J., Takahashi M., Joseyphus R. J., Narayanasamy A. Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed CoFe_2O_4 nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 2003;83(14): 2862–2864. <https://doi.org/10.1063/1.1616655>
14. Lin Q., Xu J., Yang F., Lin J., Yang H., He Y. Magnetic and mössbauer spectroscopy studies of zinc-substituted cobalt ferrites prepared by the sol-gel method. *Materials*. 2018;11(10): 1799. <https://doi.org/10.3390/ma11101799>
15. Liu Y., Zhu X. G., Zhang L., Min F. F., Zhang M. X. Microstructure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites. *Materials Research Bulletin*. 2012;47: 4174–4180. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.08.076>
16. Ranjani M., Jesurani S., Priyadharshini M., Vennila S. Sol-gel synthesis and characterization of zinc substituted cobalt ferrite magnetic nanoparticles. *International Journal of Advanced Research*. 2016;5(6): 882886. <https://doi.org/10.17577/IJERTV5IS060665>
17. Copolla P., da Silva F. G., Gomide G., Paula F. L. O., Campos A. F. C., Perzynski R., Kern C., Depeyrot G., Aquino R. Hydrothermal synthesis of mixed zinc-cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*. 2016;18(138): 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3430-1>
18. Praveena K., Sadhana K. Ferromagnetic properties of Zn substituted spinel ferrites for high frequency Applications. *International Journal of Scientific and Research Publications*. 2015;5(4): 121. <http://www.ijsrp.org/research-paper-0415.php?rp=P403877>
19. Комогорцев С. В., Патрушева Т. Н., Балаев Д. А., Денисова Е. А., Пономаренко И. В. Наночастицы кобальтового феррита на основе мезопористого диоксида кремния. *Письма в журнал теоретической физики*. 2009;35(19): 6–11. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20326999>
20. Комогорцев С. В., Исхаков Р. С., Балаев А. Д., Кудашов А. Г., Окотруб А. В., Смирнов С. И. Магнитные свойства ферромагнитных наночастиц Fe_3C ,

капсулированных в углеродных нанотрубках. Физика твёрдого тела. 2007;49(4): 700–703. <https://elibrary.ru/item.asp?id=20319789>

Информация об авторах

Гайдук Юлиан Станиславович, к. х. н., с. н. с., Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0003-2737-0434>

j_hajduk@bk.ru

Коробко Евгения Викторовна, д. т. н., профессор, заведующий лабораторией, Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-2870-9658>

evkorobko@gmail.com

Котиков Дмитрий Анатольевич, к. х. н., доцент, доцент, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-3318-7620>

kotsikau@bsu.by

Свито Иван Антонович, к. ф.-м. н., с. н. с., Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-4510-0190>

ivansvito184@gmail.com

Усенко Александра Евгеньевна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-2251-6193>

usenka@bsu.by

Паньков Владимир Васильевич, д. х. н., профессор, профессор кафедры физической химии Белорусского государственного университета (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0001-5478-0194>

pankov@bsu.by

Поступила в редакцию 09.09.2021; одобрена после рецензирования 01.10.2021; принята к публикации 15.12.2021; опубликована онлайн 25.03.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.05

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9052>

Образование сольвата ацетилацетоната марганца(III) с хлороформом

В. П. Зломанов✉, Р. С. Эшмаков, И. В. Пролубщиков

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва 119991, Российская Федерация

Аннотация

Ацетилацетонаты металлов — координационные соединения, состоящие из ацетилацетонат-аниона ($\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$, который обозначают как асас) и ионов металлов. Обычно оба атома кислорода аниона связываются с металлом с образованием шестичленного хелатного кольца. Простейшие комплексы имеют формулу $\text{M}(\text{асас})_3$ и $\text{M}(\text{асас})_2$. Многие комплексы растворимы в органических растворителях, и такие растворы используются для синтеза катализаторов. Процессы образования сольватов ацетилацетонатов различных металлов практически не изучены. Следует отметить, что определение состава и свойств сольватов важны для понимания особенностей процессов экстракции ацетилацетонатов металлов. Ацетилацетонат марганца(III) $\text{Mn}(\text{асас})_3$, в частности, также находит широкое применение. Перекристаллизацию комплекса чаще всего проводят из растворов в хлороформе, при этом возможно образование соответствующих сольватов, которые могут влиять на структуру и свойства $\text{Mn}(\text{асас})_3$. Данные об условиях синтеза и составе сольватов ацетилацетоната марганца(III) с хлороформом отсутствуют. Поэтому цель настоящей работы — изучение возможности образования и установление состава таких сольватов.

Образование сольвата в растворе было установлено с помощью метода Фурье ИК-спектроскопии по смещению полосы поглощения связи С-Н хлороформа. Состав сольвата $\text{Mn}(\text{асас})_3 \cdot 2\text{CHCl}_3$ был определен с помощью метода гравиметрии.

Ключевые слова: марганец, ацетилацетонат, сольват, гравиметрия, ИК-спектроскопия

Для цитирования: Зломанов В. П., Эшмаков Р. С., Пролубщиков И. В. Образование сольвата ацетилацетоната марганца(III) с хлороформом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 29–32. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9052>

For citation: Zlomanov V. P., Eshmakov R. S., Prolubshchikov I. V. Formation of a solvate of manganese(III) acetylacetonate and chloroform. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 29–32. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/0000> <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9052>

✉ Зломанов Владимир Павлович, e-mail: zlomanov1@mail.ru

© Зломанов В. П., Эшмаков Р. С., Пролубщиков И. В., 2022



1. Введение

Ацетилацетонат марганца(III) — $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ — используется как исходное вещество для синтеза электролитов [1], катализаторов [2–8]. Независимо от метода синтеза перекристаллизацию $\text{Mn}(\text{acac})_3$ чаще всего проводят из растворов в хлороформе. При этом возможно образование соответствующих сольватов, которые могут влиять на структуру и свойства $\text{Mn}(\text{acac})_3$. Процессы образования сольватов ацетилацетонатов различных металлов практически не изучены. Имеются данные об образовании с хлороформом сольватов ацетилацетонатов трехвалентных хрома, железа и скандия [9, 10]. Однако для $\text{Mn}(\text{acac})_3$ такие данные отсутствуют. Цель настоящей работы — изучение возможности образования сольватов ацетилацетоната марганца(III) с хлороформом методами гравиметрии и Фурье ИК-спектроскопии.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез

Для оценки возможности образования сольватов как растворитель использовали хлороформ, который хорошо растворяет ацетилацетонат марганца(III). Насыщенный раствор $\text{Mn}(\text{acac})_3$ в хлороформе готовили при комнатной температуре. Раствор фильтровали и оставляли на воздухе до выпадения кристаллов, которые затем отделяли декантацией. Пересыщение создавалось за счет испарения хлороформа, что позволяло регулировать скорость образования и роста зародышей новых фаз, в том числе и возможных сольватов. Время кристаллизации составляло от одного до нескольких дней. При охлаждении сначала выделялись крупные блестящие черные кристаллы сольвата $\text{Mn}(\text{acac})_3$ с хлороформом, которые после просушивания (более суток) на воздухе разлагались, что проявлялось как помутнение поверхности и превращение кристаллов в порошок.

2.2. Гравиметрическое определение состава сольвата $\text{Mn}(\text{acac})_3$ с хлороформом

Состав сольвата $\text{Mn}(\text{acac})_3 \cdot n\text{CHCl}_3$, полученного при перекристаллизации $\text{Mn}(\text{acac})_3$ из хлороформа, определялся методом гравиметрии. Для этого насыщенный раствор ацетилацетоната марганца(III) в хлороформе наливали в предварительно взвешенную колбу объемом 50 мл и оставляли на воздухе. После испарения несвязанного растворителя и появления признаков разложения (потеря блеска, изменение цвета с черного на грязно-зеленый) первых нескольких

кристаллов фиксировали массу колбы и вычисляли массу сольвата. Через 2 недели, после того, как разложение сольвата было практически завершено (масса перестала меняться), колбу с веществом нагревали феном до 100 °С в течение 10 мин. для удаления последних количеств растворителя, после чего снова фиксировали массу. Взвешивания осуществляли на весах с точностью до 0.01 г. Вещество в открытой колбе на протяжении всего времени эксперимента хранили в темном и сухом месте, температура поддерживалась почти постоянной (23 ± 1 °С).

Масса колбы с веществом в начале разложения, т. е. масса колбы с сольватом составила $M = 34.17 \pm 0.01$ г. В конце разложения после прогрева феном масса колбы с кристаллами (ацетилацетоната марганца(III) без хлороформа) стала равной $m = 31.45 \pm 0.01$ г. Масса пустой колбы равна $m_k = 27.48 \pm 0.01$ г. Если состав сольвата выразить формулой $\text{Mn}(\text{acac})_3 \cdot n\text{CHCl}_3$, то из полученных данных число n молекул хлороформа в сольвате можно рассчитать как:

$$n = \frac{(M - m) * M(\text{Mn}(\text{acac})_3)}{(m - m_k) * M(\text{CHCl}_3)} = \frac{(34.17 - 31.45) * 352.265}{(31.45 - 27.48) * 119.378} = 2.022,$$

$$\Delta n = \left(\frac{\Delta M + \Delta m}{M - m} + \frac{\Delta m + \Delta m_k}{m - m_k} \right) * n = \left(\frac{0.01 + 0.01}{34.17 - 31.45} + \frac{0.01 + 0.01}{31.45 - 27.48} \right) * 2.022 \pm 0.03,$$

то есть $n = 2.02 \pm 0.03$, а состав сольвата, соответственно, можно отразить формулой $\text{Mn}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{CHCl}_3$, т. е. ацетилацетонат трехвалентного марганца так же, как и соответствующие производные железа(III), хрома(III) и скандия(III), образует сольваты с хлороформом в соотношении 1:2.

2.3. Фурье ИК-спектроскопия

Для установления возможности образования сольватов анализировали ИК-спектры растворов при помощи прибора Perkin Elmer Frontier FT-IR. Спектр пропускания раствора $\text{Mn}(\text{acac})_3$ в хлороформе записывали в кювете из бромида калия. Калибровку прибора проводили с помощью кюветы с чистым хлороформом.

В ИК-спектре пропускания раствора $\text{Mn}(\text{acac})_3$ в хлороформе относительно хлороформа (рис. 1) наблюдается яркая полоса при ~ 3000 cm^{-1} . Она соответствует колебаниям связи C-H в CHCl_3

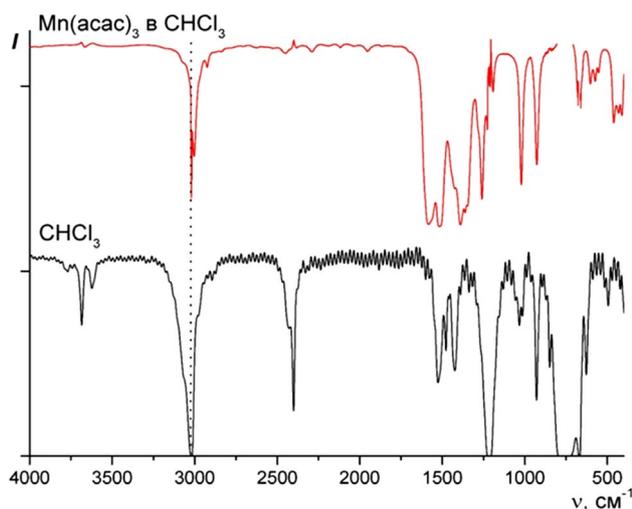


Рис. 1. ИК-спектры пропускания чистого хлороформа (относительно воздуха) и раствора $\text{Mn}(\text{acac})_3$ в хлороформе (относительно хлороформа). Интенсивности спектров нормализованы

[11]. Интенсивность ее не должна быть значительной, так как при записи спектра она должна быть вычтена как фон. $\text{Mn}(\text{acac})_3$ не имеет столь интенсивных полос поглощения в данной области [12–14]. Кроме того, рассматриваемая полоса сдвинута относительно спектра чистого хлороформа. Наблюдаемая полоса обусловлена взаимодействием молекул хлороформа с молекулами $\text{Mn}(\text{acac})_3$, т. е. свидетельствует об образовании сольватов $\text{Mn}(\text{acac})_3$ с CHCl_3 .

3. Заключение

В результате проделанной работы методом Фурье ИК-спектроскопии обнаружено, что ацетилацетонат марганца(III) образует сольват с хлороформом в растворе, а методом гравиметрии установлено, что состав кристаллосольвата выражается формулой $\text{Mn}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{CHCl}_3$. Полученные результаты являются маленьким шагом в изучении вопроса о сольватации ацетилацетоната марганца(III). Для расширения картины и более глубокого понимания влияния происходящих в растворе процессов на структуру комплекса необходимо проводить изучение его сольватов с рядом других растворителей, причем устанавливая не только их состав, но и структуру. Последняя задача является крайне трудной, но в то же время именно она представляет особый интерес в рамках исследуемой проблемы.

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. Sleightholme A. E. S., Shinkle A. A., Liu Q., Li Y., Monroe C. W., Thompson L. T. Non-aqueous manganese acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries. *Journal of Power Sources*. 2011;196(13): 5742–5745. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.020>
2. Hirano M., Yakabe S., Clark J. H., Morimoto T. Synthesis of sulfoxides by the oxidation of sulfides with sodium chlorite catalysed by manganese(III) acetylacetonate in acetone in the presence of alumina. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. 1996;22: 2693–2698. <https://doi.org/10.1039/P19960002693>
3. Dewar M. J. S., Nakaya T. Oxidative coupling of phenols. *Journal of the American Chemical Society*. 1968;90(25): 7134–7135. <https://doi.org/10.1021/ja01027a051>
4. Van Gorkum R., Bouwman E., Reedijk J. Fast Autoxidation of ethyl linoleate catalyzed by $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ and bipyridine: A possible drying catalyst for alkyd paints. *Inorganic Chemistry*. 2004;43(8): 2456–2458. <https://doi.org/10.1021/ic0354217>
5. Sharma R. K., Yadav M., Monga Y., Gaur R., Adholeya A., Zboril R., Varma R. S., Gawande M. B. Silica-based magnetic manganese nanocatalyst – Applications in the oxidation of organic halides and alcohols. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016;4(3): 1123–1130. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01183>
6. Ban H. T., Kase T., Murata M. Manganese-based transition metal complexes as new catalysts for olefin polymerizations. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 2001;39(21): 3733–3738. <https://doi.org/10.1002/pola.10021>
7. Park Y. J., Kim J. G., Kim M. K., Chung H. T., Kim H. G. Preparation of LiMn_2O_4 thin films by a sol-gel method. *Solid State Ionics*. 2000;130(3-4): 203–214. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00551-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00551-8)
8. Shimizu Y., Murata T. Sol-gel synthesis of perovskite-type lanthanum manganite thin films and fine powders using metal acetylacetonate and poly(vinyl alcohol). *Journal of the American Ceramic Society*. 1997;80(10): 2702–2704. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03178.x>
9. Steinbach J. F., Burns J. H. Chloroform-bearing chelates. *Journal of the American Chemical Society*. 1958;80(8): 1839–1841. <https://doi.org/10.1021/ja01541a018>
10. Clarke F. R., Steinbach J. F., Wagner W. F. Halomethane solvates of trivalent acetylacetonates.

Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1964;26(7): 1311–1316. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80215-3](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80215-3)

11. Grinvald I. I., Kalagaev I. Yu., Petukhov A. N., Grushevskaya A. I., Kapustin R. V., Vorotyntsev I. V. Association of haloforms in condensed and gas phases. Ir spectroscopy and Dft calculations. *Journal of Structural Chemistry*. 2018;59(2): 313–320. <https://doi.org/10.1134/S0022476618020087>

12. Pinchas S., Silver B. L., Laulicht I. Infrared absorption spectra of the ¹⁸O-labeled acetylacetonates of Cr(III) and Mn(III). *Journal of Chemical Physics*. 1967;46(4): 1506–1510. <https://doi.org/10.1063/1.1840881>

13. Lawson K. E. The infrared absorption spectra of metal acetylacetonates. *Spectrochimica Acta*. 1961;17(3): 248–258. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(61\)80071-4](https://doi.org/10.1016/0371-1951(61)80071-4)

14. Diaz-Acosta I., Baker J., Hinton J. F., Pulay P. Calculated and experimental geometries and infrared spectra of metal tris-acetylacetonates: vibrational spectroscopy as a probe of molecular structure for ionic complexes. Part II. *Spectrochimica Acta, Part A*. 2003;59(2): 363–377. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00166-X](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00166-X)

Информация об авторах

Зломанов Владимир Павлович, д. х. н., профессор кафедры неорганической химии Химического факультета, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0327-4715>
zlomanov1@mail.ru

Эшмаков Родион Сергеевич, студент 6-го курса химического факультета, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6002-6515>
rodion.eshmakov@chemistry.msu.ru

Пролубшиков Игорь Владиславович, студент 4-го курса химического факультета, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0735-1658>
prolubshikoviv@gmail.com

Поступила в редакцию 15.11.2021; одобрена после рецензирования 10.12.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.23:542.943:546.8: 546.711

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9053>

Влияние физико-химической природы компонентов гетероструктур $V_2O_5/GaAs$, $MnO_2/GaAs$, V_2O_5/InP , MnO_2/InP , TiO_2/InP , SnO_2/InP и режима процесса оксидирования на морфологию поверхности синтезированных пленок

А. С. Ковалева^{1✉}, Б. В. Сладкопцев¹, А. А. Самсонов¹, С. И. Алферова², Д. Г. Ковалев¹,
С. А. Титов¹, Н. Д. Пряхин¹, И. Я. Миттова¹

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

²Воронежский государственный педагогический университет,
ул. Ленина, 86, Воронеж 394043, Российская Федерация

Аннотация

Формирование на поверхности полупроводников оксидных функциональных пленок является актуальной технологической задачей, усложняющейся при переходе к нанометровому диапазону толщин. Для практических применений необходимо формирование плёнок с заданными значениями толщины, удельного сопротивления и определённой морфологией поверхности. Такие пленки находят применение в создании устройств для микро- и оптоэлектроники, экологического мониторинга и альтернативной энергетики. Цель данной работы – установление особенностей морфологии поверхности тонких плёнок, сформированных в результате термооксидирования гетероструктур $MnO_2/GaAs$, $V_2O_5/GaAs$, V_2O_5/InP , MnO_2/InP , TiO_2/InP и SnO_2/InP в зависимости от физико-химической природы компонентов и режима процесса.

Синтез тонких пленок на поверхности InP и $GaAs$ проводился методом термооксидирования под воздействием магнетронно нанесенных слоев хемостимуляторов-модификаторов. Были определены толщина сформированных пленок и их состав (лазерная эллипсометрия, рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия). Методами сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии выявлены морфологические характеристики пленок, а также установлены их зависимости от типа полупроводниковой подложки, природы хемостимулятора-модификатора и режима процесса термооксидирования.

Формированию более гладких и наноструктурированных пленок способствуют нанесение на поверхность $GaAs$ и InP наиболее эффективных хемостимуляторов-модификаторов (V_2O_5 , MnO_2) термооксидирования и более высокие температуры процесса оксидирования.

Ключевые слова: арсенид галлия, фосфид индия, гетероструктура, термическое оксидирование, морфология поверхности, размер зерна

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

Для цитирования: Ковалева А. С., Сладкопцев Б. В., Самсонов А. А., Алферова С. И., Ковалев Д. Г., Титов С. А., Пряхин Н. Д., Миттова И. Я. Влияние физико-химической природы компонентов гетероструктур $MnO_2/GaAs$, $V_2O_5/GaAs$, V_2O_5/InP , MnO_2/InP , TiO_2/InP и SnO_2/InP и режима процесса оксидирования на морфологию поверхности синтезированных пленок. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2022;24(1): 33–44. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9053>

✉ Ковалева Анастасия Сергеевна, e-mail: nkovaleva.vsu@yandex.ru

© Ковалева А. С., Сладкопцев Б. В., Самсонов А. А., Алферова С. И., Ковалев Д. Г., Титов С. А., Пряхин Н. Д., Миттова И. Я., 2022



For citation: Kovaleva A. S., Sladkopevtsev B.V., Samsonov A. A., Alferova S. I., Kovalev D. G., Titov S. A., Priakhin N. D., Mittova I. Ya. The influence of the physicochemical nature of the components of the $V_2O_5/GaAs$, $MnO_2/GaAs$, V_2O_5/InP , MnO_2/InP , TiO_2/InP , and SnO_2/InP heterostructures and the oxidation conditions on the surface morphology of the synthesised films. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 33–44. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9053>

1. Введение

Синтез новых материалов для электроники никогда не теряет своей актуальности. Они становятся основой для создания конкурентоспособных устройств оптоэлектроники [1], экологического мониторинга [2], альтернативной энергетики [3]. Остро стоят вопросы импортозамещения и миниатюризации, требующие новых методов и подходов, отличающихся высокой экспрессностью, экологичностью и экономичностью к созданию высокоэффективных приборов на основе МДП (металл–диэлектрик–полупроводник) и ПДП (полупроводник–диэлектрик–полупроводник) структур [4–7]. Термическое оксидирование является одним из самых распространённых способов создания наноразмерных функциональных оксидных плёнок на поверхности полупроводников [8]. Данная технологическая задача усложняется при переходе к нанометровому диапазону толщин, поскольку во многих процессах регулярный рост плёнок начинается на достаточно развитом этапе (при толщине более 100 нм), а именно в нанометровом диапазоне толщин наиболее ярко проявляется зависимость свойств плёнок от морфологии их поверхности и структуры.

Собственное термическое оксидирование полупроводников A^3B^5 приводит к формированию плёнок низкого качества, которое можно улучшить за счет изменения механизма процесса с собственного на хемостимулированный [8, 9]. Сформированные методом реактивного магнетронного напыления наноразмерные слои оксидов–хемостимуляторов способствуют изменению механизма процесса оксидирования полупроводников GaAs и InP с собственного на транзитный либо каталитический, что позволяет ускорить процесс роста плёнок, целенаправленно изменить их состав, морфологию поверхности и структуру и, следовательно, свойства [9].

В работах [10–13] было установлено, что нанесённые на поверхность InP и GaAs наноразмерные слои V_2O_5 [10, 11] способствуют протеканию процесса оксидирования по каталитическому механизму, а MnO_2 [12, 13] – преимущественно по транзитному. Нанесённые слои SnO_2 [14, 15] и TiO_2 [16, 17] в процессах термооксидирования InP не проявляют хемостимулирующих свойств,

хотя термодинамически способны передавать кислород компонентам полупроводника, однако они модифицируют состав плёнки.

Исследование морфологии поверхности плёнок, формируемых в процессе термического оксидирования гетероструктур на основе полупроводников A^3B^5 , необходимо для отслеживания динамики изменения характеристик по сравнению с эталонными образцами, выяснения зависимости морфологии поверхности синтезируемых объектов от физико-химической природы подложки и нанесённого оксида, режима оксидирования и связи с характеристиками плёнок. Такие данные необходимы для оптимизации процессов формирования композитных низкоразмерных структур на полупроводниках A^3B^5 , прежде всего, МДП структур. Предполагается, что созданные оксидные плёнки могут конкурировать с SiO_2 при изготовлении омических контактов, просветляющих покрытий для зеркал гетеролазеров на подложках GaAs и InP и в других элементах функциональной электроники [4, 7].

Поэтому цель данной работы – установление особенностей морфологии поверхности тонких плёнок, сформированных в результате термооксидирования гетероструктур (ГС) $V_2O_5/GaAs(100)$, $V_2O_5/GaAs(111)$, $MnO_2/GaAs(100)$, $MnO_2/GaAs(111)$, V_2O_5/InP , MnO_2/InP , TiO_2/InP и SnO_2/InP , в зависимости от физико-химической природы компонентов и режима процесса.

2. Экспериментальная часть

В качестве полупроводниковых подложек использовали предварительно подготовленный арсенид галлия ориентаций (100) и (111) марки АГЧТ (легированный теллуром, электронный) с концентрацией основных носителей заряда не менее $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, и фосфид индия марки ФИЭ-1А (легированный оловом, электронный) с ориентацией (100) с концентрацией основных носителей заряда не менее $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

При исследовании механизмов процессов на поверхности и в слоях нанометровой толщины необходимо уделять особое внимание стандартизации морфологии поверхности подложек, что обуславливает тщательную предварительную обработку монокристаллов. Перед формированием тонкоплёночных гетерострук-

тур используемые подложки были обработаны следующими травителями: а) для очистки и полировки поверхности фосфида индия использовался пероксидно-сернокислый полирующий раствор $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 2 : 1 : 1$, время травления – 10 мин; б) для очистки и полировки поверхности арсенида галлия применялась концентрированная плавиковая кислота ($\omega(HF) = 49\%$), время травления – 10 мин. Галлиевую сторону GaAs(111) определяли по методике, описанной в [18]. Необходимость определять галлиевую сторону такой подложки существует, так как она более предпочтительна при выращивании на ней плёнок – микроструктура плёнки будет менее дефектной.

Тонкий наноразмерный (~35 нм) слой оксида, выполняющего хемостимулирующую (модифицирующую) функцию, наносили методом реактивного магнетронного распыления ванадиевой мишени (чистота 99.99%) диаметром 50 мм в кислородно-аргоновой атмосфере (слои V_2O_5) на установке Angstrom engineering CoVar II. Начальную откачку атмосферного воздуха из вакуумной камеры осуществляли форвакуумным насосом, а последующее глубокое вакуумирование ($p_{\text{ост}} \sim 10^{-6}$ Торр) – турбомолекулярным насосом Varian Turbo 301. В процессе обработки методики распыления ванадиевой мишени в кислородно-аргоновой атмосфере эмпирически был установлен оптимальный состав газовой смеси для реактивного осаждения слоёв пентаоксида ванадия $Ar : O_2 = 3 : 1$. Аналогично наносили наноразмерные слои модификатора SnO_2 (мишень Sn чистотой 99.99%) и TiO_2 (мишень Ti чистотой не менее 99.8%). Слои MnO_2 (спрессованная мишень из порошка диоксида марганца чистотой не менее 99.8%) наносили в атмосфере Ar.

Первым шагом в исследовании различных характеристик является определение состава магнетронно формируемых слоёв на поверхности полупроводников. Для ГС с V_2O_5 нанесённый слой преимущественно состоит из пентаоксида ванадия, но помимо него на дифрактограммах присутствует пик, отвечающий V_2O_3 , что можно объяснить, исходя из специфики процесса магнетронного распыления. При этом относительное содержание его мало, таким образом, в работе использовано обозначение синтезированных ГС как V_2O_5/A^3B^5 [10]. Подобная ситуация аналогична для ГС с MnO_2 – магнетронно напыленный слой на A^3B^5 в основном состоит из MnO_2 с относительно небольшим включением Mn_2O_3 , поэтому в работе использовано обозначение синтези-

рованных ГС как MnO_2/A^3B^5 [12,13]. В результате магнетронного напыления диоксида олова на поверхность InP формируется слой SnO_2 , без образования нежелательных фаз [14]. Магнетронно сформированный слой диоксида титана содержит только фазы TiO_2 в структурных модификациях анатаз и рутил [19].

Синтезированные гетероструктуры $V_2O_5/GaAs(100)$, $V_2O_5/GaAs(111)$, $MnO_2/GaAs(100)$, $MnO_2/GaAs(111)$, V_2O_5/InP , MnO_2/InP , TiO_2/InP и SnO_2/InP термически оксидировали в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500 (регулятор ТРМ-10, точность регулировки ± 1 °С) в потоке кислорода (объемная скорость 30 л/ч), в интервале температур от 500 до 550 °С, время оксидирования варьировали в пределах 20-180 минут.

Для практических применений необходимо формирование плёнок с заданными значениями толщины, удельного сопротивления и определённой стабильной, воспроизводимой морфологией поверхности. Гетероструктуры $MnO_2/GaAs$ и $V_2O_5/GaAs$ с ориентацией подложки (100) и (111) термооксидировали в различных режимах до достижения целевой толщины плёнок вплоть до ~250 нм. Формирование плёнок толщиной порядка 200 нм необходимо для сравнения с плёнками SiO_2 аналогичной толщины, которые находят широкое применение при изготовлении омических контактов, защиты боковых граней мезаполосков, создании просветляющих покрытий для зеркал резонаторов Фабри-Перо гетеролазеров на подложках GaAs и InP в системе изорешётчатых твердых растворов GaInAsP, перекрывающих диапазон длин волн 0.8–1.8 мкм [3]. Необходимое требование к формируемым плёнкам – определённые значения электрической прочности, пробивных напряжений, адгезии к подложке и шероховатости поверхности. Исследование пленок наноразмерного диапазона толщины закономерно в связи с дальнейшей миниатюризацией объектов микро- и оптоэлектроники [6, 7].

Толщину нанесённых слоёв оксидов-хемостимуляторов и выращенных в процессе термооксидирования плёнок контролировали методами лазерной (ЛЭ, ЛЭФ-754, длина волны 632.8 нм, точность ± 1 нм) и спектральной эллипсометрии (СЭ, Эллипс-1891, диапазон длин волн 250–1100 нм, точность измерения эллипсометрических параметров $\Psi\delta = 0.05^\circ$ и $\delta\Delta = 0.1^\circ$). Для интерпретации результатов измерений использовали однослойную модель «внешняя сре-

да – пленка – подложка» с резкими границами раздела между средами [20–22].

По увеличению темпа прироста толщины пленки по сравнению с собственным оксидированием (ускорение процесса) можно судить, является ли подобранное вещество хемостимулятором. Относительное увеличение скорости роста оксидной пленки b при термооксидировании ГС рассчитывали по формуле (1):

$$b = \frac{\Delta d_{\text{Me}_x\text{O}_y/\text{A}^3\text{B}^5}}{\Delta d_{\text{A}^3\text{B}^5}}, \quad (1)$$

где $\Delta d_{\text{A}^3\text{B}^5}$ – изменение толщины оксидной плёнки при собственном оксидировании полупроводника (эталон), а $\Delta d_{\text{Me}_x\text{O}_y/\text{A}^3\text{B}^5}$ – изменение толщины оксидной плёнки при термооксидировании ГС с нанесённым слоем хемостимулятора за вычетом толщины последнего [13].

Для характеристики сформированных гетероструктур и тонких пленок на поверхности полупроводников использовали комплекс инструментальных методов. Исследование фазового состава образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Thermo-scientific ARL X'tra ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ с $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$). Методом просвечивающей инфракрасной спектроскопии (ИКС) на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 (интервал частот $400\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$) получали данные о химических связях в синтезированных пленках. Морфологию поверхности образцов и эталонов исследовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro корпорации NT-MDT в полуконтактном режиме в различных точках поверхности с кантилевером HA_NC Etalon и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с использованием НТК «УМКА» в режиме постоянного тока. Эти методы являются взаимодополняющими, так как

методом СТМ нельзя исследовать поверхности диэлектриков, а одним из направлений работы было формирование именно диэлектрических оксидных пленок.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты измерения толщины пленок (ЛЭ, СЭ) на монокристаллических образцах GaAs различной ориентации с наноразмерными слоями хемостимуляторов MnO_2 и V_2O_5 при 500 и $530 \text{ }^\circ\text{C}$ в интервалах времени от 20 до 180 минут приведены в табл. 1.

Синтез пленок толщиной менее 100 нм быстрее всего идет на ГС $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}(111)$, что позволяет сделать вывод о зависимости времени формирования плёнки от ориентации подложки в случае ГС с V_2O_5 в качестве хемостимулятора. Для ориентации подложки GaAs(111) наблюдается наибольший угол связи поверхностных атомов с плоскостью поверхности подложки (90°), которым определяется доступность связи для кислорода [18]. Это способствует большей скорости взаимодействия этой плоскости с окислителем. Для гетероструктуры MnO_2/GaAs такой зависимости не выявлено.

При сравнении толщин сформированных пленок для аналогичных ГС на InP (табл. 2) очевидно максимальное ускорение при использовании в качестве хемостимулятора магнетронно сформированного слоя V_2O_5 . Слои диоксидов олова и титана оказывают обратный эффект, они замедляют процесс формирования пленок при оксидировании гетероструктуры, но выступают в качестве модификаторов состава оксидных пленок (табл. 3), что необходимо для формирования пленок с заданными свойствами [14].

Пленки, сформированные термическим оксидированием ГС $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}(100)$, состоят из оксидов ванадия в различных степенях окисления (V_2O_5 и VO_2) (рис. 1а). Это связано с разложением

Таблица 1. Толщины пленок наноразмерного диапазона (ЛЭ, СЭ), сформированных термооксидированием ГС на GaAs с нанесенными слоями V_2O_5 и MnO_2 в различных режимах, и относительное изменение толщины пленки, рассчитанное по формуле (1)

Образец	Режим ТО	Толщина плёнок, нм		Относительное изменение толщины пленки, раз
		ЛЭ	СЭ	
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}(100)$	$T=500 \text{ }^\circ\text{C}, t=50 \text{ мин}$	83	81	2.18
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}(111)$	$T=500 \text{ }^\circ\text{C}, t=25 \text{ мин}$	88	86	2.41
$\text{MnO}_2/\text{GaAs}(100)$	$T=500 \text{ }^\circ\text{C}, t=60 \text{ мин}$	77	74	1.91
$\text{MnO}_2/\text{GaAs}(111)$	$T=500 \text{ }^\circ\text{C}, t=70 \text{ мин}$	72	74	1.68
GaAs	$T=500 \text{ }^\circ\text{C}, t=60 \text{ мин}$	27	27	–

Таблица 2. Толщины пленок (ЛЭ), сформированных термоокислением ГС на основе InP в режиме 530°C, 60 мин, и относительное изменение толщины пленки, рассчитанное по формуле (1)

Образец	Режим ТО	Толщина плёнок, нм	Относительное изменение толщины пленки, раз
SnO ₂ (68 нм)/InP	T=530 °C, t=60 мин	82	0.389
TiO ₂ (35 нм)/InP		53	0.48
V ₂ O ₅ (21 нм)/InP		115	2.61
MnO ₂ (21 нм)/InP		76	1.5
InP		41	–

Таблица 3. Идентифицированные фазы для ГС на основе GaAs после термического окисления в течение 50 и 20 минут соответственно при 500 °C

Образец, режим ТО	Межплоскостное расстояние, d_{hkl}	Определяемая фаза
V ₂ O ₅ /GaAs(100) (50 минут)	4.3743; 3.1498	V ₂ O ₅
	3.3510	VO ₂
	3.2607; 1.4553	As ₂ O ₅
	2.1903	Ga ₂ O ₃
	2.0628	GaAs
V ₂ O ₅ /GaAs(111) (20 минут)	4.3876; 2.7577	V ₂ O ₅
	2.0644	GaAs
	1.4531	As ₂ O ₅
	2.1770	Ga ₂ O ₃

ем V₂O₅ в потоке кислорода при термическом окислении, активным взаимодействием пентаоксида ванадия с компонентами подложки. Фазы VO₂ на дифрактограмме образца с ориентацией подложки (111) не наблюдается (рис. 16). Арсенатов в пленках не обнаружено, так как условия термоокисления были недостаточно жесткими, но зато ожидаемо присутствуют оксиды галлия и мышьяка (см. табл. 3). Также методами РФА и ИКС подтверждается отсутствие расхода оксида ванадия, то есть в процессе термоокисления исследуемых ГС в различных режимах имеется цикл регенерации катализатора, которым в нашем случае является оксид ванадия (V) [8–10].

Присутствие мышьяка в пленках в виде As₂O₅ свидетельствует о связывании компонентов подложки на внутренней границе раздела, что препятствует накоплению недоокисленного мышьяка. С изменением ориентации GaAs при неизменной температуре термоокисления (500 °C) наблюдаются изменения качественного фазового состава плёнок. На дифрактограмме пленки, выращенной термоокислением ГС V₂O₅/GaAs(100), присутствуют 2 рефлекса,

отвечающие As₂O₅, в то время как на дифрактограмме пленки, сформированной окислением V₂O₅/GaAs(111), второй пик As₂O₅ отсутствует, что свидетельствует о более эффективном связывании кислорода компонентов при ориентации подложки (100).

При переходе к другим ГС, где в качестве подложки выступает фосфид индия, состав плёнок несколько усложняется. Сформированные пленки состоят из оксидов ванадия в различных степенях окисления (V₂O₅; V₂O₃; VO₂), оксида индия (In₂O₃) и фосфата индия (InPO₄) (табл. 4) [11]. Качественное отличие от аналогичных ГС на основе арсенида галлия заключается в первую очередь в том, что на дифрактограммах появляются пики, соответствующие фосфату индия – одному из целевых продуктов окисления именно для данного полупроводника, результату вторичного взаимодействия соответствующих оксидов. Исходя из данных о составе пленки, сформированной на ГС SnO₂/InP, можно сделать вывод о модифицирующих свойствах SnO₂ [14]. Наличие пиков, отвечающих соединению Sn₅(PO₄)₂, свидетельствует о взаимодействии нанесенного на поверхность слоя SnO₂ с продуктами окисиро-

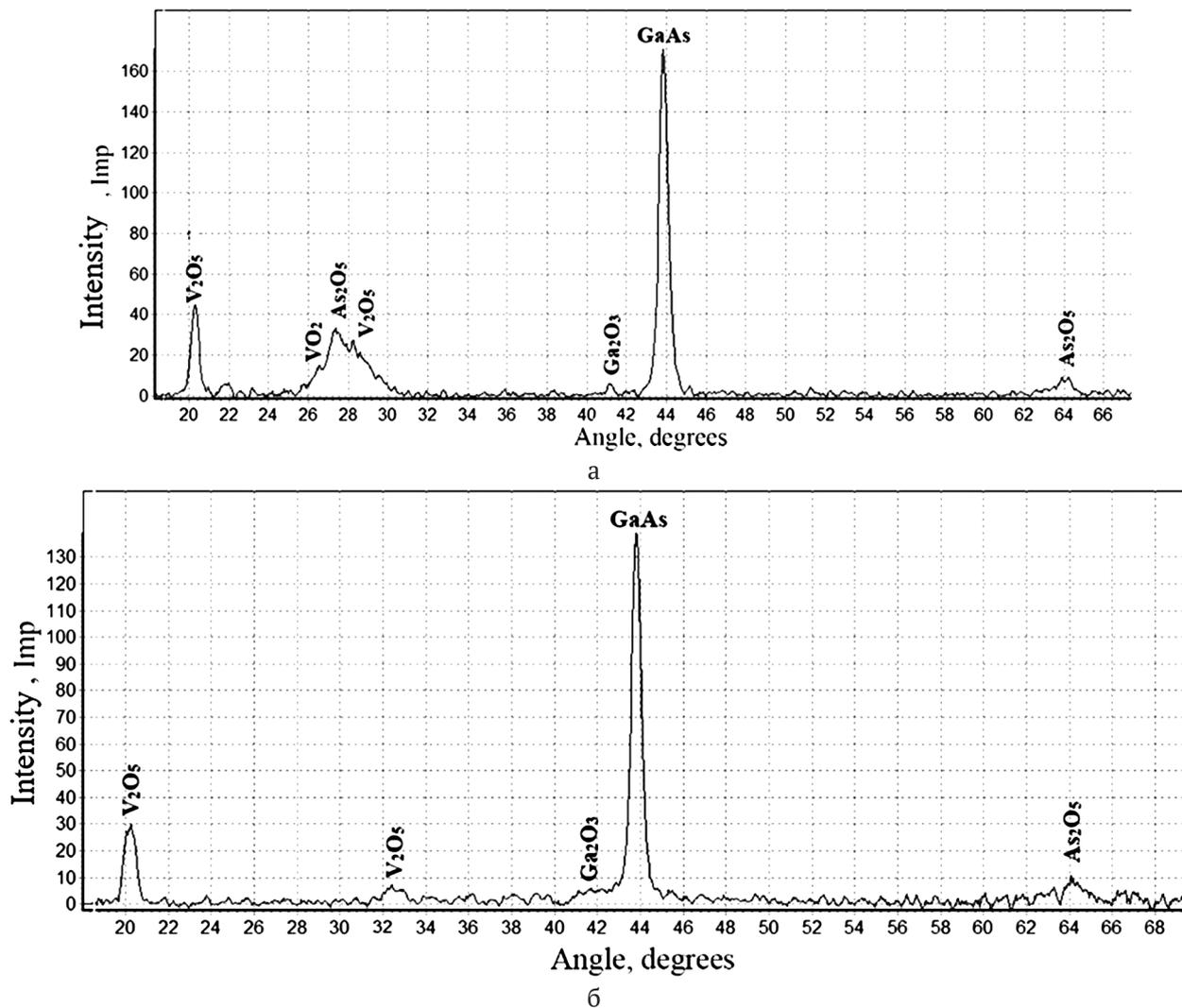


Рис. 1. Дифрактограммы гетероструктур $V_2O_5/GaAs(100)$ (а) и $V_2O_5/GaAs(111)$ (б) после термооксидирования при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 50 минут и 20 минут соответственно

вания компонентов подложки, в частности, фосфора, и, следовательно, об изменении состава пленки и ее поверхности. При дополнительных исследованиях образца TiO_2/InP методом ИКС были выявлены полосы поглощения соединений $Ti(PO_3)_3$, TiP_2O_7 , $Ti_4(P_4O_{12})_3$, $InPO_4$ и $In(PO_3)_3$ [23,24], что также указывает на модифицирующее действие слоев диоксида титана.

Морфология поверхности синтезируемых наноразмерных пленок отражает разный характер воздействия нанесенных оксидов. Термооксидирование ГС $V_2O_5/GaAs$ (высота рельефа до 10 нм) и $MnO_2/GaAs$ (высота рельефа 70 нм) в течение 50 и 60 минут соответственно (рис. 2) приводит к образованию плёнок с ярко выраженной зернистой структурой со средним латеральным размером зерна 360 нм для $MnO_2/GaAs(100)$ и 150 нм для $V_2O_5/GaAs(100)$. Упорядоченность распо-

ложения зерен наиболее выражена на поверхности образца $V_2O_5/GaAs(100)$.

Для сформированных плёнок толщиной более 130 нм имеет место заметное различие в данных лазерной и спектральной эллипсометрии, что может быть связано с большей развитостью поверхности плёнок при увеличении времени процесса оксидирования (максимальная высота рельефа по данным АСМ достигает значений 200 нм для образца $MnO_2/GaAs(100)$, при толщине оксидной пленки по усредненным данным ЛЭ и СЭ равной 232 нм (рис. 3)). Плёнки характеризуются зернистой структурой со средним диаметром зерна 300 нм. Аналогичная тенденция к формированию более развитой поверхности (высота рельефа 87 нм при толщине пленки 164 нм, средний диаметр зерна 250 нм) имеет место при увеличении времени оксидирования и для образца $V_2O_5/GaAs(100)$.

Таблица 4. Идентифицированные фазы для ГС Me_xO_y/InP после ТО при 500 и 530 °С, 60 минут

Образец, режим ТО	Межплоскостное расстояние, d_{hkl}	Определяемая фаза
SnO ₂ /InP (530 °С)	5.5324	In(PO ₃) ₃
	3.6897; 3.5745	Sn ₃ (PO ₄) ₂
	3.0299	InSn ₄
	2.932	InP
	1.4814	In ₂ O ₃
	1.5074	InPO ₄
	1.4668	P ₂ O ₅
TiO ₂ /InP (500 °С)	2.9305; 1.4652	InP
	2.9213; 1.5256	In ₂ O ₃
	1.5157; 1.4815; 1.3976	TiO ₂
	1.5109; 1.4863	Ti ₂ O ₃
V ₂ O ₅ /InP (500 °С)	4.999; 1.729	In ₂ O ₃
	3.414; 4.392	V ₂ O ₅
	1.468; 2.935	InP
	2.480; 2.244	V ₂ O ₃
	2.013	VO ₂
	1.451; 3.709	InPO ₄
MnO ₂ /InP (500 °С)	4.999; 1.729	In ₂ O ₃
	3.108; 2.005	MnO ₂
	1.468; 2.935	InP
	2.494; 2.110	Mn ₂ O ₃
	1.451; 3.709	InPO ₄

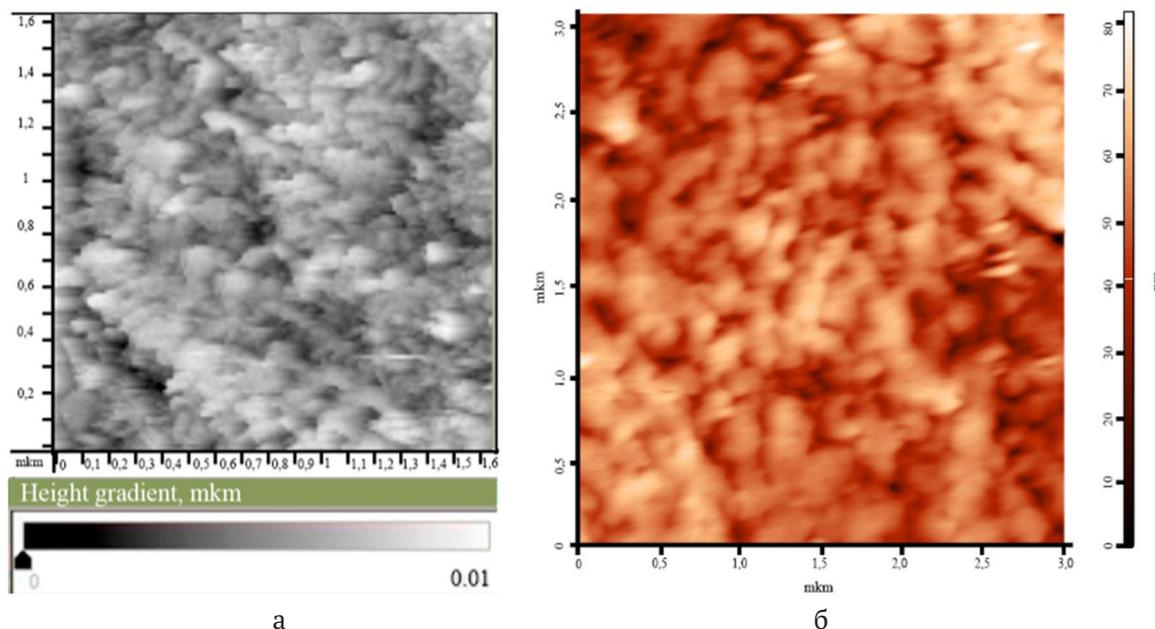


Рис. 2. СТМ-изображение поверхности образцов V₂O₅(35 нм)/GaAs(100) (ТО 500 °С, 50 мин) (а) и АСМ-изображение поверхности образца MnO₂(34 нм)/GaAs(100) (ТО 500 °С, 60 мин) (б). Области сканирования 1.6×1.6 мкм² и 3×3 мкм² соответственно. Толщина оксидных пленок (ЛЭ) 83 и 77 нм соответственно

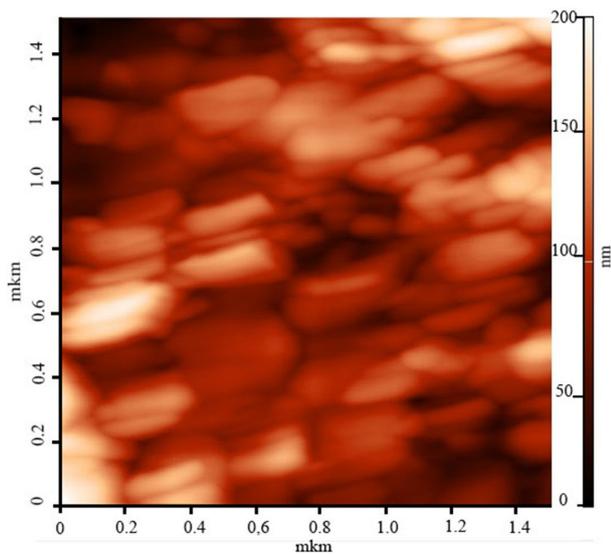


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности образца $\text{MnO}_2/\text{GaAs}(100)$ (ТО 500 °С, 180 мин). Область сканирования 1.5×1.5 мкм². Толщина оксидной пленки (ЛЭ, СЭ) 232 нм

После 60 минут термоокислительного ГС $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$ при 530 °С (толщина сформированной пленки 120 нм) (рис. 4) поверхность сформированной пленки становится шероховатой, приобретает ярко выраженные структурные элементы (линии, изгибы, зерна со средним размером 30 нм). После окислительного ГС MnO_2/InP в режиме 530 °С, 60 мин (толщина сформированной пленки 76 нм) высота рельефа не превышает 20 нм и поверхность характеризуется зернистой структурой со средним размером 55 нм [13].

При нанесении потенциальных хемостимуляторов, способных, однако, модифицировать состав растущих пленок (SnO_2 , TiO_2 [14]) на InP с образованием фосфатов вводимого элемента (см. табл. 4) при 500–550 °С за 60 минут формируются достаточно крупнозернистые пленки с диаметром зерен 100–700 нм, в зависимости от режима синтеза, и высотой рельефа 20–40 нм (рис. 5).

Сравнение морфологии образцов TiO_2/InP , которые были термоокислительны при температурах 500 °С (рис. 6а) и 530 °С (рис. 6б) в течение 60 минут, показало, что при более высоких температурах поверхность пленки получается с более выраженной структурой, зернистая, но при этом с меньшим перепадом высот.

В табл. 5 сведены данные, которые иллюстрируют влияние типа подложки на особенности морфологии поверхности пленок, выращенных термоокислительным соответствующих ГС.

Видно, что в целом на InP формируются пленки с более равномерным рельефом, чем на GaAs ,

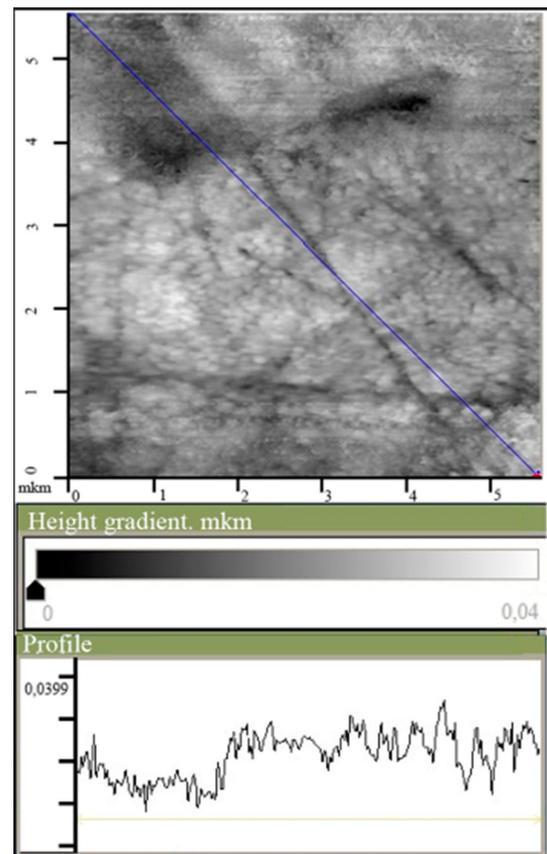


Рис. 4. СТМ-изображение и профиль поверхности образца $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$ (ТО 530 °С, 60 мин). Область сканирования 5.5×5.5 мкм². Толщина оксидной пленки (ЛЭ) 120 нм

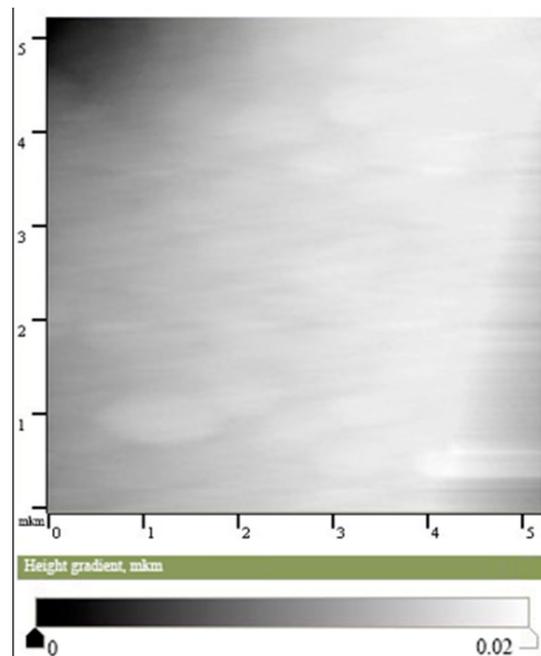


Рис. 5. СТМ-изображение поверхности образца SnO_2/InP (ТО 550 °С, 60 мин). Область сканирования 5.2×5.2 мкм². Толщина оксидной пленки (ЛЭ) 90 нм

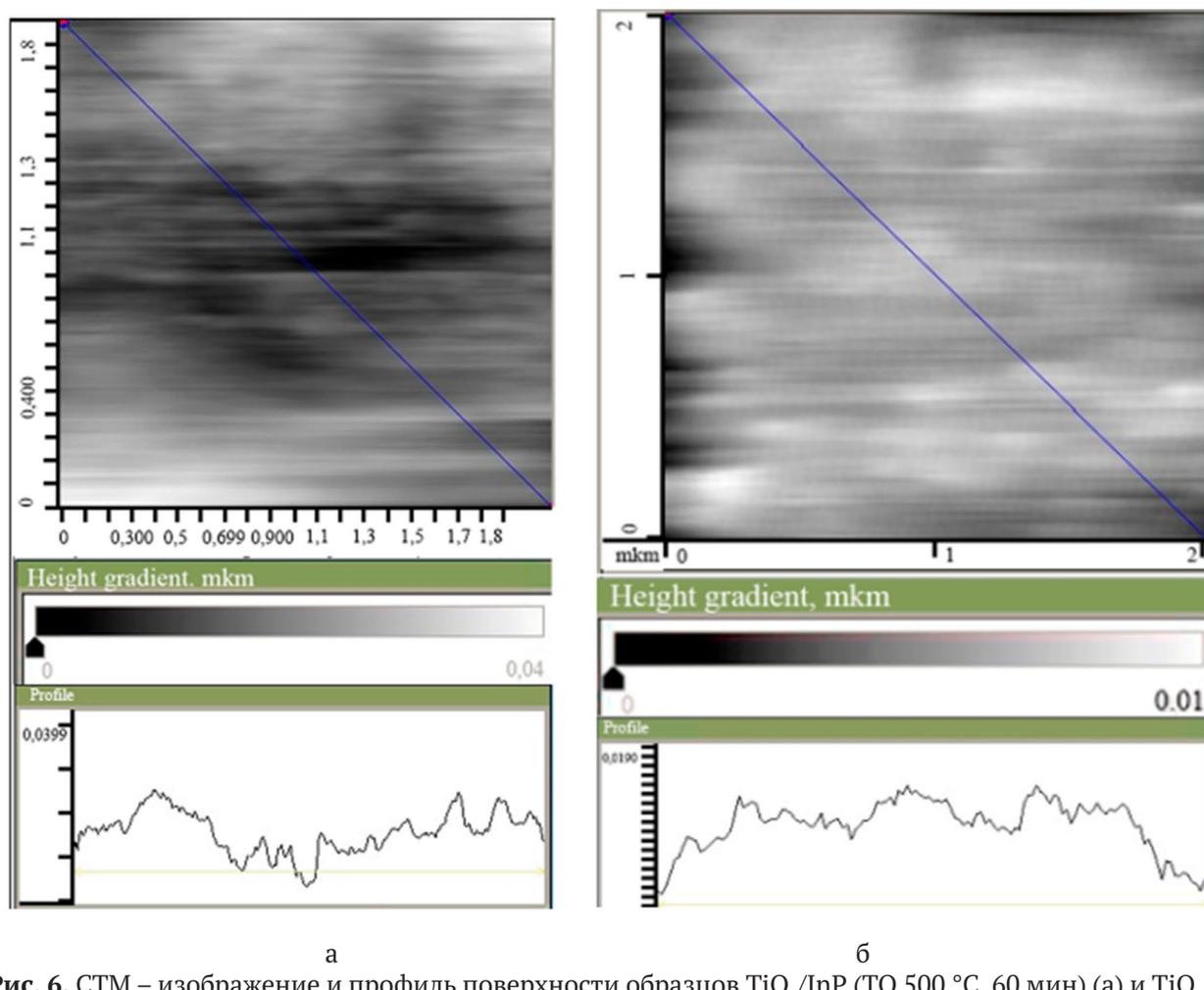


Рис. 6. СТМ – изображение и профиль поверхности образцов TiO_2/InP (ТО 500 °С, 60 мин) (а) и TiO_2/InP (ТО 530 °С, 60 мин) (б). Области сканирования 2×2 мкм². Толщина сформированных пленок (ЛЭ) 50 нм и 55 нм соответственно

Таблица 5. Характеристики поверхности (СТМ, АСМ) ГС $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{InP}$ и $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{GaAs}$ в зависимости от типа подложки

Образец	Режим ТО	Область сканирования, мкм ²	Высота рельефа, нм	Средний размер зерна, нм
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$	550 °С, 60 мин	5.5×5.5	40	30
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}(100)$	500 °С, 50 мин	1.6×1.6	9	150
MnO_2/InP	530 °С, 60 мин	5.2×5.2	20	50
$\text{MnO}_2/\text{GaAs}(100)$	500 °С, 60 мин	3×3	70	360

они же являются и более мелкозернистыми. Такие пленки имеют не только толщину, отвечающую наноразмерному диапазону, но и обладают нанодисперсной структурой. На примере ГС TiO_2/InP (табл. 6) можно проследить влияние температуры при одном и том же времени процесса на морфологию поверхности пленок. Более высокая температура, как явствует из этой таблицы, способствует сглаживанию рельефа поверхности, од-

нако размер зерна в латеральном направлении при этом возрастает более, чем в два раза.

Наиболее значительное влияние на структурирование пленок оказывает физико-химическая природа оксидов в нанесенных слоях (табл. 7). В ГС с оксидными слоями, выполняющими не только функции модификатора, но и обладающими заметным хемостимулирующим действием на процесс термоокисидирования

Таблица 6. Характеристики поверхности (СТМ, АСМ) ГС $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{InP}$ в зависимости от режима оксидирования

Образец	Режим ТО	Область сканирования, мкм ²	Высота рельефа, нм	Средний размер зерна, нм
TiO_2/InP	500 °С, 60 мин	2×2	25	90
TiO_2/InP	530 °С, 60 мин	2×2	12	250

Таблица 7. Характеристики поверхности (СТМ, АСМ) ГС $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{InP}$ в зависимости от типа хемостимулятора

Образец	Режим ТО	Область сканирования, мкм ²	Высота рельефа, нм	Средний размер зерна, нм
SnO_2/InP	550 °С, 60 мин	5.2×5.2	20	400
TiO_2/InP	530 °С, 60 мин	2×2	12	250
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$	550 °С, 60 мин	5.5×5.5	40	30
MnO_2/InP	530 °С, 60 мин	5×5	20	50

(V_2O_5 , MnO_2) [10–13] для одного и того же полупроводника (InP) получают наноразмерные и наноструктурированные пленки. В случае же реализации только модифицирующего действия на состав формируемых пленок (SnO_2/InP , TiO_2/InP) даже при сравнительно небольшой высоте рельефа пленки крупнозернистые, с латеральным размером зерен вплоть до 400 нм.

4. Заключение

Целенаправленный выбор соединений, ориентации полупроводниковой подложки типа A^3B^5 и режима оксидирования позволяют варьировать толщину и морфологию поверхности плёнок. Введение на поверхность GaAs и InP наиболее эффективных хемостимуляторов-модификаторов (V_2O_5 , MnO_2) термооксидирования по сравнению с менее эффективными (SnO_2 , TiO_2) обуславливает формирование более гладких пленок с нанодисперсной структурой поверхности. Сглаживанию рельефа поверхности оксидных пленок также способствует более высокая температура процесса оксидирования.

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. Oktyabrsky S., Peide Ya. *Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs*. Boston: Springer-Verlag;

2010. 445 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1547-4>

2. Алферов Ж. И., Зубов Ф. И., Цырлин Г. Э., Жуков А. Е., Щаврук Н. В., Павлов А. Ю., Пономарев Д. С., Клочков А. Н., Хабибуллин Н. А., Мальцев П. П. Создание первого отечественного квантово-каскадного лазера терагерцового диапазона частот. *Нано- и микросистемная техника*. 2017;19(5): 259–265. <https://doi.org/10.17587/nmst.19.259-265>

3. Sheng S. Li. *Semiconductor physical electronics*. New York: Springer-Verlag; 2006. 708 p. <https://doi.org/10.1007/0-387-37766-2>

4. Ünlü H., Horing N. J. M., Dabowski J. *Low-dimensional and nanostructured materials and devices*. Springer Science LCC; 2015. 674 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25340-4>

5. Khan S. B., Akhtar K. *Photocatalysts: Applications and attributes*. IntechOpen; 2019. 143 p. <https://doi.org/10.5772/intechopen.75848>

6. Миттова И. Я., Сладкопепцев Б. В., Миттова В. О. Наноразмерные полупроводниковые и диэлектрические и магнитные нанокристаллы – новые направления развития научной школы Я. А. Угая «Химия твердого тела и полупроводников». Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 309–336. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3524>

7. Мошников В. А., Александрова О. А. *Наноструктурные оксидные материалы в современной микро-, нано- и оптоэлектронике*. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ»; 2017. 266 с.

8. Миттова И. Я. Влияние физико-химической природы хемостимулятора, способа и метода его введения в систему на механизм термооксидирования GaAs и InP. *Неорганические материалы*. 2014;50(9): 948-955. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14090097>

9. Томина Е. В., Миттова И. Я., Сладкопепцев Б. В., Кострюков В. Ф., Самсонов А. А., Третья-

ков Н. Н. Термическое оксидирование как способ создания наноразмерных функциональных пленок на полупроводниках $A^{III}B^V$: хемостимулирующее воздействие оксидов металлов. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(2): 184–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/522>

10. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А., Сладкопеевцев Б. В., Каталитическое действие ванадия и его оксида (V) в процессах оксидирования полупроводников $A^{III}B^V$. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012;3(2): 116–138. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17881315>

11. Третьяков Н. Н., Миттова И. Я., Сладкопеевцев Б. В., Агапов Б. Л., Пелипенко Д. И., Мироненко С. В. Морфология поверхности, состав и структура наноразмерных пленок, выращенных на InP под воздействием V_2O_5 . *Неорганические материалы*. 2015;51(7): 719–725. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15070167>

12. Миттова И. Я., Сладкопеевцев Б. В., Томина Е. В., Самсонов А. А., Третьяков Н. Н., Пономаренко С. В. Синтез диэлектрических пленок термооксидированием $MnO_2/GaAs$. *Неорганические материалы*. 2018;54(11): 1149–1156. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18110106>

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

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

15. Bersirova O. L., Bruk L. I., Dikusar A. I., Karman M. I., Sidelnikova S. P., Simashkevich A.V., Sherban D. A., Yapontseva Yu. S. Thin films of titanium and tin oxides and semiconductor structures on their basis obtained by pyrolytic pulverization: Preparation, characterization, and corrosion properties. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007;43(6): 443–452. <https://doi.org/10.3103/S1068375507060075>

16. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. 2003;48(5-8): 53–229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)

17. Хороших В. М., Белоус В. А., Пленки диоксида титана для фотокатализа и медицины. *ФП ФИП PSE*. 2009;7(3): 223–238. Режим доступа: <http://dspace.nbu.v.gov.ua/bitstream/handle/123456789/7978/07-Khoroshikh.pdf?sequence=1>

18. Сангвал К. *Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение*. М.: Мир; 1990. 496 с.

19. Acosta D. R., Martínez A., Magaña C. R., Ortega J. M. Electron and Atomic Force Microscopy studies of photocatalytic titanium dioxide thin films deposited by DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2005;490(2): 112–117. <https://doi.org/doi:10.1016/j.tsf.2005.04.067>

20. Кострюков В. Ф., Миттова И. Я., Швец В. А., Томина Е. В., Сладкопеевцев Б. В., Третьяков Н. Н. Спектрально-эллипсометрическое исследование тонких пленок на поверхности GaAs, выращенных методом хемостимулированного термооксидирования. *Неорганические материалы*. 2014;50(9): 956–962. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1409005X>

21. Швец В. А., Рыхлицкий С. В., Миттова И. Я., Томина Е. В. Исследование оптических и структурных свойств оксидных пленок на InP методом спектральной эллипсометрии. *Журнал технической физики*. 2013;83(11): 92–99. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20326045>

22. Spesivtsev E. V., Rykhlytskii S. V., Shvets V. A. Development of methods and instruments for optical ellipsometry at the Institute of Semiconductor Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. *Optoelectronics Instrumentation and Data Processing*. 2011;47(5): 419–425. <https://doi.org/10.3103/S8756699011050219>

23. Накамото К. *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир; 1991. 441 с.

24. Воробьев Н. И. *Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные конденсированные фосфаты*. Минск: Фонд фундаментальных исследований; 1993. 250 с.

Информация об авторах

Ковалева Анастасия Сергеевна, магистрант 2 года обучения, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0350-8518>

nkovaleva.vsu@yandex.ru

Сладкопеевцев Борис Владимирович, к. х. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0372-1941>

dp-kmins@yandex.ru

Самсонов Алексей Алексеевич, к. х. н., ведущий инженер кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9338-815X>

samsonjr@mail.ru

Алферова Светлана Ивановна, к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7304-5988>

alferovasvet53@mail.ru

Ковалев Данила Геннадьевич, магистрант 2 года обучения, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2265-1579>

dkovalev754@gmail.com

Титов Сергей Александрович, студент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6322-8174>

donatedmaster@mail.ru

Пряхин Никита Дмитриевич, студент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8453-2412>

revan19_91@mail.ru

Миттова Ирина Яковлевна, д. х. н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6919-1683>

imittova@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2021; одобрена после рецензирования 21.12.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.64: 546.26-162

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9054>

Взаимосвязь эффективности и степени агрегации нанонаполнителя в полимерных нанокompозитах

Г. В. Козлов, И. В. Долбин✉

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

Аннотация

Правило смесей было первой теоретической моделью, использованной для описания модуля упругости многофазных систем, включая полимерные нанокompозиты. Однако применение в таком подходе номинальных значений характеристик компонент таких систем приводит к завышенным величинам их модуля упругости. Поэтому в настоящее время для этой цели используются различные модифицированные варианты правила смесей, существенно затрудняющие его применение и не указывающие физические факторы, приводящие к завышенным теоретическим результатам.

В настоящей работе предложено модифицированное правило смесей, которое учитывает снижение эффективного (реального) модуля упругости нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозита по сравнению с номинальным только из-за агрегации нанонаполнителя. Как известно, этот процесс агрегации является основным отрицательным фактором, снижающим конечные свойства наноматериалов, тогда как другие факторы (например, уровень межфазной адгезии, ориентация нанонаполнителя и т. п.) зависят от степени агрегации. Физическим смыслом процесса агрегации является снижение относительной доли межфазных областей нанонаполнитель-полимерная матрица, т. е. эффективность нанонаполнителя как армирующего элемента нанокompозита определяется его способностью генерировать высокомодульные межфазные области.

Модифицированное таким образом правило смесей корректно описывает зависимость модуля упругости нанокompозита от содержания нанонаполнителя безотносительно к типу последнего (углеродные нанотрубки, графен и т. п.). В силу этого обстоятельства показатель эффективности нанонаполнителя может служить как комплексная характеристика качества нанокompозита.

Ключевые слова: правило смесей, нанокompозит, углеродные нанотрубки, графен, агрегация, модуль упругости, межфазные области

Для цитирования: Козлов Г. В., Долбин И. В. Взаимосвязь эффективности и степени агрегации нанонаполнителя в полимерных нанокompозитах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 45–000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9054>

For citation: Kozlov G. V., Dolbin I. V. The interconnection of efficiency and the degree of aggregation of nanofiller in polymer nanocomposites. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 45–000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9054>

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

© Козлов Г. В., Долбин И. В., 2022



1. Введение

Как известно [1], правило смесей было первым математическим аппаратом, который применялся для описания свойств полимерных композитов. Поскольку в своем наиболее простом первоначальном варианте это правило редко дает корректное описание свойств композитов, в частности, их модуля упругости, то было разработано большое количество модифицированных вариантов правила смесей, учитывающих ориентацию и анизотропию нанонаполнителя, его эффективность и т. п. [2]. Наиболее часто применяемая модификация правила смесей для анизотропных наполнителей имеет следующий вид [2]:

$$E_c = (\eta_0 E_{ef} - E_m) \varphi_n + E_m, \quad (1)$$

где E_c , E_{ef} и E_m – модуль упругости композита, эффективный модуль наполнителя и модуль упругости матричного полимера соответственно, η_0 – фактор ориентации волокон, φ_n – объемное содержание наполнителя.

Отметим, что величина E_{ef} означает реальный модуль упругости наполнителя в полимерной матрице композита, который снижается по сравнению с номинальным значением этого параметра вследствие агрегации наполнителя и других факторов. Очевидно, что комплексный параметр $\eta_0 E_{ef}$ представляет собой реальный модуль упругости наполнителя в полимерной матрице. Поэтому целью настоящей работы является определение эффективности нанонаполнителя в процессе усиления полимерных нанокompозитов на примере двух типов этих наноматериалов – наполненных анизотропными 1D (углеродные нанотрубки) и 2D (оксид графена) нанонаполнителями.

2. Экспериментальная часть

В случае нанокompозитов полиамид-6/углеродные нанотрубки в качестве нанонаполнителя использованы однослойные углеродные нанотрубки (УНТ), функционализированные карбоксильной кислотой (УНТ-СООН), поставленные фирмой Carbon Solutions, Inc. (США). Нанотрубки этой марки обладают специфическими окончаниями для химической функционализации – они содержат 3–4 % карбоксильных кислотных групп и имеют относительную чистоту по углероду 80–90 %. Все остальные необходимые химические реагенты получены от фирмы Aldrich (США) и использованы в состоянии поставки [3].

Для получения нанокompозитов на основе полиамида-6 (ПА-6) полимеризацией *in situ* применялась следующая процедура. Углеродные нанотрубки и капролактамы загружали в колбу, и смесь подвергалась обработке ультразвуком при температуре 353 К в течение 2 ч для получения гомогенной дисперсии УНТ. Затем колбу помещали в нагретую до 373 К масляную ванну и к суспензии добавляли 6-аминокапроидную кислоту. Суспензия нагревалась в течение 6 ч при 523 К и механическом перемешивании в атмосфере азота. Далее полученная смесь выливалась в воду, где высаждался очень жесткий полимерный наноматериал. Осадок разрезали на небольшие куски и промывали горячей водой при 353 К в течение часа для удаления непрореагировавшего мономера и низкомолекулярных олигомеров [3].

Волокна нанокompозитов ПА-6/УНТ получены экструзией нагретого до 523 К в атмосфере азота материала через отверстие диаметром 0.40 мм и последующим охлаждением на воздухе до комнатной температуры. Механические испытания на одноосное растяжение полученных указанным способом волокон с использованием образцов диаметром ~ 1 мм и длиной ~ 40 мм выполнены на приборе Instron Universal Testing Machine (UTM, модель 4455, США) при температуре 293 К и скорости деформации ~ 10^{-3} c^{-1} [3].

Для нанокompозитов полимер/оксид графена в качестве матричного полимера использован полиэтилентерефталат (ПЭТ) производства фирмы Toray Saehan со средневесовой молекулярной массой $M_w = 1.92 \cdot 10^5$. Нанонаполнителем служил оксид графена (ОГ), приготовленный согласно модифицированному методу Хаммерса. Для функционализации ОГ была выполнена его реакция типа S_N2 с алкилбромидом, который легко реагирует с гидроксильными и карбоксильными группами на поверхности ОГ [4].

Нанокompозиты ПЭТ/ОГ получены смешиванием компонент (ПЭТ и ОГ) в 0-хлорфениле и последующей обработкой смеси ультразвуком в течение 1 часа. После этого пленки нанокompозитов ПЭТ/ОГ были получены методом полива этих растворов с разным содержанием нанонаполнителя на горизонтальную подложку. Затем растворитель медленно испарялся при комнатной температуре в течение суток и окончательно пленки сушились под вакуумом при температуре 343 К в течение суток. Содержание оксида графена в рассматриваемых нанокompозитах варьировалось в пределах 0.5–3.0 масс. % [4].

Механические свойства нанокompозитов ПЭТ/ОГ при одноосном растяжении измерены на универсальной испытательной машине модели Instron-5543 с использованием ячейки нагрузки 1 кН при температуре 293 К и скорости ползуна 3 мм/мин [4].

3. Результаты и обсуждение

В случае полимерных нанокompозитов правило смесей (уравнение (1)) можно переписать следующим образом:

$$E_n = (\eta_{ef} E_{nan} - E_m) \varphi_n + E_m, \quad (2)$$

где E_n – модуль упругости нанокompозита, E_{nan} – номинальный модуль нанонаполнителя, принятый для рассматриваемых наноматериалов равным 750 ГПа [3], η_{ef} – показатель эффективности нанонаполнителя в повышении модуля упругости нанокompозита.

Отметим, что наиболее существенным различием уравнений (1) и (2) является использование номинальной, а не эффективной величины модуля упругости нанонаполнителя E_{nan} в последнем уравнении. В свою очередь, это означает, что показатель эффективности η_{ef} учитывает все факторы, которые приводят к снижению номинальной величины модуля упругости нанонаполнителя (ориентацию, анизотропию, агрегацию и т. п.).

Как хорошо известно [5], агрегация нанонаполнителя является наиболее сильным фактором, влияющим на свойства нанокompозитов. В настоящей работе для характеристики этого процесса использован параметр агрегации χ , определяемый следующим образом [6]:

$$\chi = \frac{\varphi_n}{\varphi_n + \varphi_{if}}, \quad (3)$$

где φ_{if} – относительная доля межфазных областей, оцениваемая с помощью следующего перколяционного соотношения [7]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{if})^{1,7}, \quad (4)$$

где отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита.

Следует обратить внимание на физический смысл параметра χ , определяемого согласно уравнению (3). Как хорошо известно [8], межфазные области являются таким же армирующим (усиливающим) элементом структуры нанокompозита, как и собственно нанонаполнитель. Таким образом, параметр χ определяется

ростом реальной доли армирующего элемента структуры нанокompозитов ($\varphi_n + \varphi_{if}$) относительно номинальной φ_n . Другими словами, степень агрегации нанонаполнителя определяется его способностью генерировать межфазные области.

В свою очередь, величина φ_n определена согласно хорошо известной формуле [7]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (5)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, которая для углеродных нанотрубок оценивалась следующим образом [7]:

$$\rho_n = 188(d_{CNT})^{1/3}, \text{ кг/м}^3, \quad (6)$$

где d_{CNT} – наружный диаметр углеродной нанотрубки, который задается в нанометрах.

Для оксида графена величина ρ_n принята равной 1600 кг/м³ [9]. На рис. 1 приведена зависимость показателя эффективности нанонаполнителя η_{ef} от обратной величины параметра агрегации χ , которая оказалась линейной и показывает рост эффективности нанонаполнителя по мере снижения степени его агрегации. Эта зависимость аналитически может быть выражена следующим уравнением:

$$\eta_{ef} = 2,8 \cdot 10^{-3} \chi^{-1}. \quad (7)$$

Отметим, что предложенная модель адекватна для нанонаполнителей, имеющих очень различающиеся формы агрегации. Для углеродных нанотрубок, которые изначально формируют жгуты (связки) из коллинеарно выстроенных отдельных нанотрубок, в полимерной матрице реализуется образование кольцеобразных формований, структурно аналогичных макромолекулярным клубкам разветвленных полимерных цепей [10]. Укажем, что образование таких формований является общим эффектом для 1D-нанонаполнителей [11, 12]. Отдельные пластины оксида графена в полимерной матрице формируют «пачки» (тактоиды), состоящие из нескольких коллинеарно уложенных пластин, чье число варьируется в пределах 1–100 [13]. Тем не менее, описанные выше разные структурные формы агрегации нанонаполнителя корректно трактуются в рамках формализма предложенной модели (рис. 1 и уравнение (7)).

Для рассматриваемых нанокompозитов ПА-6/УНТ и ПЭТ/ОГ расчет согласно уравнениям (3) и (4) показал увеличение χ в интервале 0.0143–0.330 при $\varphi_n \leq 0.02$ (рис. 1), что согласно уравнению (7) приводит к вариации $\eta_{ef} = 0.195–0.009$. Та-

кая вариация η_{ef} предполагает для гипотетического нанокompозита с $E_{nan} = 1000$ ГПа, $E_m = 2.5$ ГПа и $\phi_n = 0.02$ изменение величины E_n/E_m согласно уравнению (2) от 2.68 до 6.40 ГПа или вариацию степени усиления E_n/E_m от 1.07 до 2.56, т. е., увеличение примерно в 2.4 раза, и эта оценка наглядно демонстрирует сильное влияние агрегации нанонаполнителя на свойства полимерных нанокompозитов.

На рис. 2 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно правилу смесей (уравнения (2) и (7)) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПА-6/УНТ и ПЭТ/ОГ. Как можно видеть, в обоих случаях получено хорошее соответствие теории и эксперимента – их среднее расхождение составляет 6 %. Это соответствие получено только за счет использования реальной величины модуля упругости нанонаполнителя $\eta_{ef} E_{nan}$, а не его номинального значения E_{nan} . На этом же рисунке показана теоретическая кривая, рассчитанная согласно базовому варианту, т. е., уравнению (1), которое не учитывает агрегации нанонаполнителя при $\eta_0 = 0.38$ [14] для случайной ориентации анизотропных нанонаполнителей, дающая завышенные значения степени усиления и не отражающая реальной формы зависимости $E_n/E_m(\phi_n)$ для нанокompозитов ПЭТ/ОГ. Отметим, что расчет согласно базовому уравне-

нию хорошо согласуется с экспериментальными данными при малых $\phi_n (< 0.002)$, где агрегация незначительна. Полученное соответствие означает, что основным фактором влияния на свойства нанокompозитов является агрегация нанонаполнителя, характеризуемая параметром χ , а другие факторы (ориентация, анизотропия и т. п.) являются только производными основного процесса – агрегации. Например, авторы [15] показали, что образование кольцеобразных структур углеродных нанотрубок в полимерной матрице приводит к изменению их анизотропии, а именно, снижение радиуса указанных структур определяет уменьшение реального уровня анизотропии этого нанонаполнителя. И в заключение укажем, что изменение E_n/E_m с ϕ_n для рассматриваемых нанокompозитов (рис. 2) авторы [3, 4] также объяснили повышением степени агрегации нанонаполнителя по мере роста его содержания, не приведя в подтверждение этого предположения никаких количественных оценок.

4. Выводы

Таким образом, принципиальная новизна полученных результатов заключается в следующих постулатах. Эффективность нанонаполнителя в повышении свойств полимерных нано-

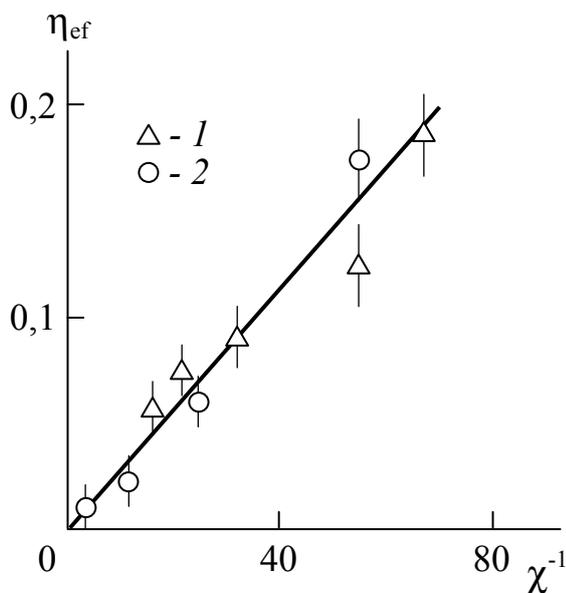


Рис. 1. Зависимость показателя эффективности нанонаполнителя η_{ef} от обратной величины параметра агрегации χ для нанокompозитов ПА-6/УНТ (1) и ПЭТ/ОГ (2)

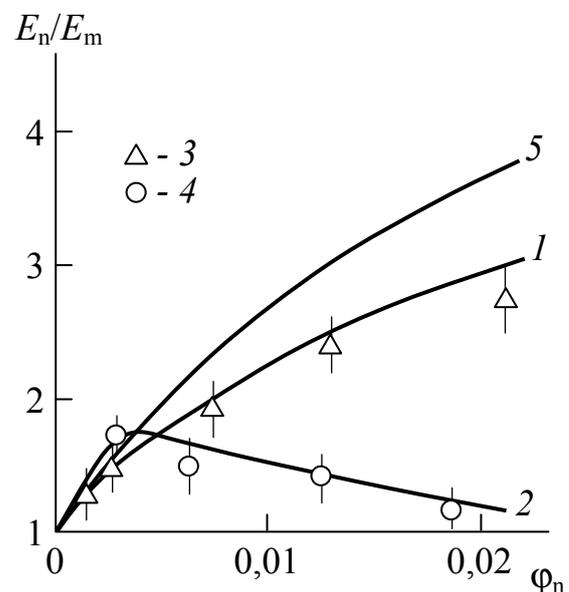


Рис. 2. Сравнение рассчитанных согласно правилу смесей (уравнения (2) и (7)) (1, 2) и полученных экспериментально (3, 4) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПА-6/УНТ (1, 3) и ПЭТ/ОГ (2, 4). 5 – расчет согласно базовому уравнению (1) при $\eta_0 = 0.38$

композитов определяется только степенью его агрегации. Другие факторы (ориентация, анизотропия и т. п.) являются производными этого основного процесса. Физическим смыслом параметра агрегации является отношение номинального и реального содержания армирующей компоненты в структуре нанокompозита, т. е. эффективность нанонаполнителя определяется его способностью генерировать высоко-модульные межфазные области. Правило смесей дает корректное описание модуля упругости (или степени усиления) только при использовании реального (эффективного) модуля упругости нанонаполнителя, а не его номинального значения. Показатель эффективности нанонаполнителя может служить комплексной характеристикой качества получаемых полимерных нанокompозитов.

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. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. *Journal of Materials Science*. 1990;25(12): 4933–4942. <https://doi.org/10.1007/bf00580110>
2. Krenchel H. *Fibre Reinforcement*. Copenhagen: Academic Forlag; 1964. 326 p.
3. Gao J., Itkis M. E., Yu A., Bekyarova E., Zhao B., Haddon R. C. Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube – nylon composite fiber. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127(11): 3847–3854. <https://doi.org/10.1021/ja0446193>
4. Shim S. H., Kim K. T., Lee J. U., Jo W. H. Facile method to functionalize graphene oxide and its application to poly (ethylene terephthalate)/graphene composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012;4(16): 4184–4191. <https://doi.org/10.1021/am300906z>
5. Šupová M., Martynková G. S., Barabaszová K. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: A Review. *Science of Advanced Materials*. 2011;3(1): 1–25. <https://doi.org/10.1166/sam.2011.1136>
6. Kozlov G. V., Mikitaev A. K. *Structure and properties of nanocomposites polymer/organoclay*. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp.; 2013. 318 p.
7. Mikitaev A. K., Kozlov G. V., Zaikov G. E. *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications*. New York: Nova Science Publishers, Inc.; 2008. 319 p.
8. Coleman J. N., Cadek M., Ryan K. P., Fonseca A., Nady J. B., Blau W. J., Ferreira M. S. Reinforcement of polymer with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial regions. Experiment and modeling. *Polymer*. 2006;47(23): 8556–8561. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.014>
9. Xu Y., Hong W., Bai H., Li Ch., Shi G. Strong and ductile poly (vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with layered structure. *Carbon*. 2009;47(15): 3538–3543. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.08.022>
10. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*. 2008;43(24): 8501–8517. <https://doi.org/10.1021/ma070356w>
11. Bridge B. Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conductive polymer composites. *Journal of Materials Science Letters*. 1989;8(2): 102–103. <https://doi.org/10.1007/BF00720265>
12. Lim G.-H., Ahn K., Bok S., Nam J., Lim B. Curving silver nanowires using liquid droplets for highly stretchable and durable percolation networks. *Nanoscale*. 2017;14(26): 8937–8946. <https://doi.org/10.1039/C7NR02615C>
13. Jang B. Z., Zhamu A. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. *Journal of Materials Science*. 2008;43(21): 5092–5101. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2755-2>
14. Coleman J. N., Cadek M., Ryan K. P., Fonseca A., Nady J. B., Blau W. J., Ferreira M. S. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling. *Polymer*. 2006;47(22): 8556–8561. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.014>
15. Aygubova A. Ch., Karnet Yu. N., Kozlov G. V., Magomedov G. M. Effective length of a nanofiller and the degree of reinforcement of polymer/carbon nanotubes (nanofibers) nanocomposites. *International Journal of Nanomechanics Science and Technology*. 2016;7(4): 349–354. <https://doi.org/10.1615/nanomechanicsscitechintj.v7.i4.60>

Информация об авторах

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

Долбин Игорь Викторович, к. х. н., доцент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова (Нальчик, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9148-2831>
i_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021; одобрена после рецензирования 02.09.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9055>

Особенности роста и состава гетероструктур $Al_xGa_{1-x}N/AlN/por-Si/Si(111)$, выращенных с использованием буферного слоя пористого кремния

А. С. Леньшин^{1,2✉}, П. В. Середин¹, Д. С. Золотухин¹, А. Н. Бельтюков³, А. М. Мизеров⁴, И. А. Касаткин⁵, А. О. Радам¹, Э. П. Домашевская¹

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

²Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр. Революции, 19, Воронеж 394036, Российская Федерация

³Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО Российской академии наук,
ул. им. Татьяны Барамзиной, 34, Ижевск 426067, Российская Федерация

⁴Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова
Российской академии наук,
ул. Хлопина, 8, корпус 3, литер А, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

⁵Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург 199034, Российская Федерация

Аннотация

В работе исследована эффективность внедрения в молекулярно-пучковую технологию роста гетероструктуры на монокристаллическом кремнии $Al_xGa_{1-x}N/AlN/Si(111)$ в качестве переходного слоя нанопористого кремния и его влияние на морфологические характеристики и атомный состав поверхностных слоев гетероструктур. В ходе исследования рентгеноструктурными, микроскопическими и рентгенофотоэлектронными методами установлено, что гетероструктура, выращенная с использованием нанопористого буферного слоя $por-Si$ на монокристаллической пластине кремния $Si(111)$ n -типа обладает более однородной структурой эпитаксиального слоя и морфологией его поверхности.

Ключевые слова: переходной слой пористого кремния, гетероструктуры, эпитаксия

Источник финансирования: работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 19-72-10007. Часть работы выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FZGU-2020-0036 в рамках Государственного задания Вузам.

Благодарности: исследования методом растровой электронной микроскопии выполнены в центре коллективного пользования Воронежского государственного университета. Исследования методом XPS выполнены с использованием оборудования ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» при УдмФИЦ УрО РАН». Рентгеноструктурные исследования выполнены с использованием оборудования научно-ресурсного центра «Рентгеноструктурные методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета.

Для цитирования: Леньшин А. С., Золотухин Д. С., Бельтюков А. Н., Середин П. В., Мизеров А. М., Касаткин И. А., Радам А. О., Домашевская Э. П. Особенности роста и состава гетероструктур $Al_xGa_{1-x}N/AlN/Si$, выращенных с использованием буферного слоя пористого кремния. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 51–58. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9055>

✉ Леньшин Александр Сергеевич, e-mail: lenshinas@mail.ru

© Леньшин А. С., Золотухин Д. С., Бельтюков А. Н., Середин П. В., Мизеров А. М., Касаткин И. А., Радам А. О., Домашевская Э. П., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Lenshin A. S., Zolotukhin D. S., Beltyukov A. N., Seredin P. V., Mizerov A. M., Kasatkin I. A., Radam A. O., Domashevskaya E. P. Characteristics of the formation and composition of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$ heterostructures grown using a porous silicon buffer layer. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24 (1): 51–58. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9055>

1. Введение

Интеграция III-N технологии с существующей кремниевой технологией крайне перспективна с точки зрения создания новых типов СВЧ и оптоэлектронных приборов. Использование кремниевых подложек для роста III-N гетероструктур практически выгодно из-за их коммерческой доступности и развитости Si-технологии. Основная проблема интеграции двух технологий - значительное рассогласование параметров кристаллических решеток и коэффициентов температурного расширения, что приводит к возникновению большого количества дефектов, неконтролируемым флуктуациям состава твердых растворов, отслаиванию и растрескиванию гетероструктур. Не менее важной проблемой в производстве мощных нитридных СВЧ-транзисторов является теплоотвод от приборов, рассеиваемая мощность которых составляет десятки ватт [1–5].

Актуальным способом решения данных проблем является введение в гетероструктуру III-N/Si(111) различных переходных буферных слоев: многопериодных сверхрешеток, слоев чередующейся 2D–3D морфологии, слоев с плавным изменением состава [6–7]. При этом толщины буферных слоев могут достигать нескольких десятков микрометров. Основными методами выращивания приборных гетероструктур являются газофазная эпитаксия из металлорганических соединений (МОГФЭ) и молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ).

Целью работы является установить влияние внедрения в технологию роста гетероструктуры $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$ в качестве переходного слоя- нанопористого кремния por-Si на структурно-морфологические характеристики и атомный состав поверхностных слоев рентгеноструктурными, микроскопическими и рентгеноэлектронными методами.

2. Экспериментальная часть. Получение гетероструктур методом МПЭ и структурно-морфологические методы исследования

Гетероструктуры (ГС) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{Si}(111)$ двух типов без переходного пористого слоя и с переходным слоем por-Si выращивались одновременно на одной монокристаллической пластине кремния Si(111) методом молекулярно-

пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) на установке Veeco Gen 200 одновременно [7]. В качестве подложек для роста $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$ слоев гетероструктур были использованы традиционные подложки монокристаллического кремния Si(111) марки КДБ, на половине поверхности которых предварительно были сформированы нанопористые слои толщиной около 20 нм и средним диаметром пор менее 3 нм по оригинальной методике, описанной в [8]. Непосредственно перед ростом гетероструктуры подложки были отожжены и нитридизованы в течение 30 мин [9] в ростовой камере установки.

Ростовые процессы формирования всех слоев, составляющих ГС, происходили в металл-обогащенных условиях. Скорость роста контролировалась и ограничивалась потоком азота и составляла $F_N \sim 0.05$ мкм/час. Для предотвращения травления кремниевой подложки жидким Ga с образованием Ga-Si эвтектики на поверхности подложек был сформирован буферный AlN слой. После этого происходил рост основного слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. На рис. 1 представлены ожидаемый дизайн, задаваемый технологическим режимом роста, и ожидаемые толщины слоев гетероструктуры $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{Si}$ с буферным слоем нанопористого кремния.

Морфология выращенных гетероструктур была исследована на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM 6380 LV и атомно-силовом микроскопе (АСМ) SOLVER P47 PRO, статистический анализ морфологии поверхности проведен в программе NOVA.

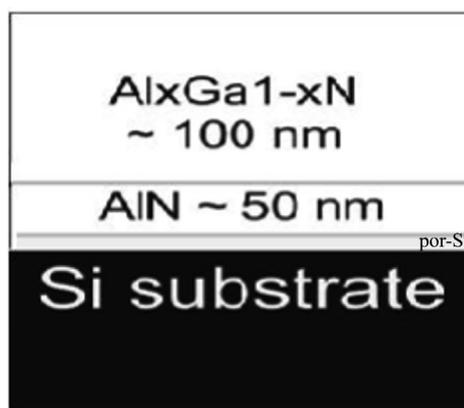


Рис. 1. Дизайн гетероструктуры $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{Si}$ с буферным слоем нанопористого кремния

Исследования образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS-ray photoelectron spectroscopy) были выполнены на спектрометре фирмы SPECS. Глубина анализа поверхности образцов методом XPS составляет 1–2 нм.

При обработке результатов измерений для определения линии фона и вычитания фона были использованы алгоритмы Ширли. Для определения энергии связи основных уровней элементов гетероструктуры в качестве реперной линии была использована линия C1s естественных углеводородных загрязнений поверхности образца, не подвергнутого специальной очистке, приведенная к энергии связи $E_b[\text{C}1s] = 285$ эВ. Идентификация основных уровней элементов и их химического состояния проводилась с использованием базы данных рентгеновских фотоэлектронных спектров Национального института стандартов США [10].

Данные (HR) XRD были получены при 305 К на дифрактометре Bruker D8 Discover с монохроматором Ge220.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Данные рентгеновской дифракции

На рис. 2 представлены результаты рентгенофазового анализа в ω - 2θ геометрии с использованием характеристического излучения меди. Из экспериментальных данных видно, что на-

иболее интенсивной на сканах обеих гетероструктур является дифракционная линия (111) кремниевой подложки Si(111). Кроме того, на обоих сканах присутствуют высокоинтенсивные рефлексы (0002) от базовой плоскости элементарной ячейки в виде гексагона, принадлежащие твердому раствору $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ гексагональной сингонии. Присутствие на дифрактограмме гетероструктуры с подслоем por-Si (точечные на рис. 2) только отражения от базовой плоскости (0002) свидетельствует о монокристаллическом состоянии эпитаксиальной пленки.

При этом на дифрактограмме гетероструктуры, выращенной на c-Si(111)-подложке без пористого подслоя (сплошные кривые на рис. 2), присутствует отражение от плоскости (11–20) твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Появление этого отражения может быть связано с зарастанием столбиков твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в направлении $\langle 11-20 \rangle$. Аналогичных отражений на ω - 2θ скане гетероструктуры с пористым подслоем не наблюдается, что свидетельствует о большей однородности и совершенстве ее кристаллической структуры.

3.2. Морфология образцов по данным растровой электронной и атомно-силовой микроскопии

На рис. 3. представлены РЭМ изображения поверхности гетероструктур, полученных на

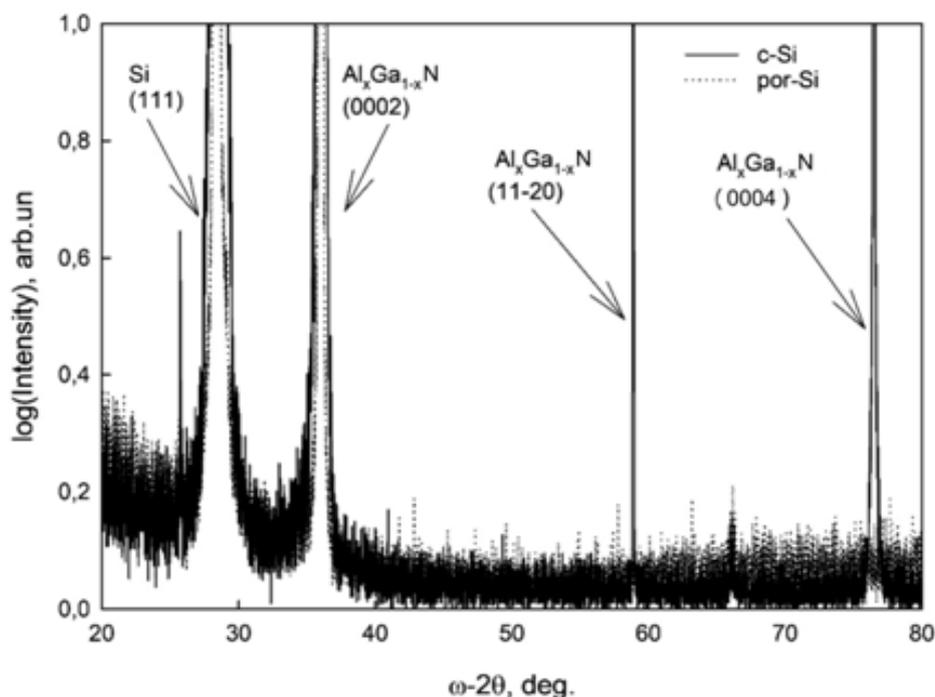


Рис. 2. Рентгенограммы XRD гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}$, выращенных на подложках c-Si(111) (точечная линия) и por-Si/c-Si(111) (сплошная линия)

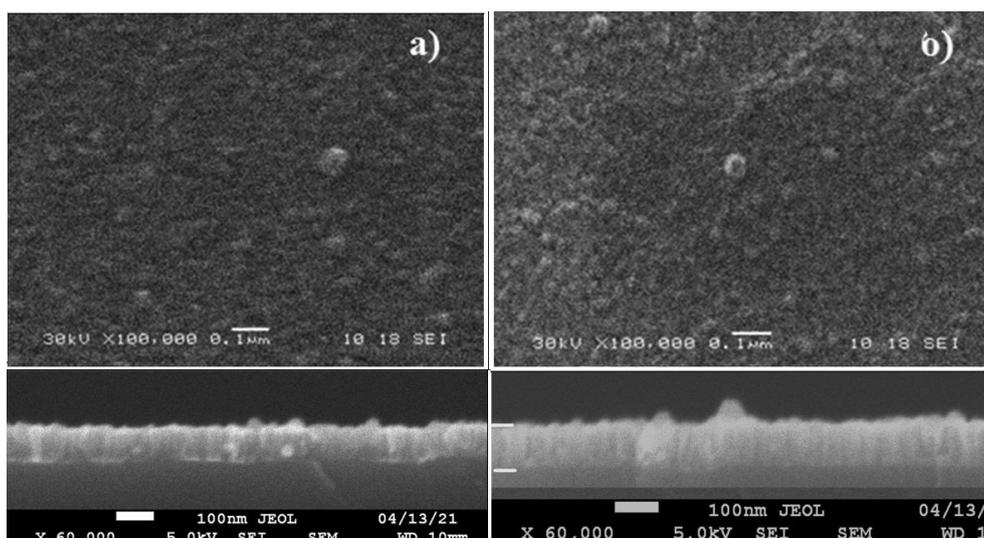


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности и скола гетероструктур: а) на подложке монокристаллического кремния $Al_xGa_{1-x}N/AlN/Si(111)$; б) с использованием буферного слоя $por-Si$ ($Al_xGa_{1-x}N/AlN/por-Si/Si(111)$)

подложках монокристаллического кремния (а) и с использованием буферного подслоя пористого кремния (б).

На поверхности образцов просматриваются неоднородности структуры субмикронных размеров, вызванные столбчатой структурой пленки, наблюдаемой на РЭМ-изображениях сколов образцов. Аналогичную столбчатую структуру пленок мы наблюдали в гетероструктурах $In_xGa_{1-x}N/Si(111)$ [11–12]. Сравнение морфологии гетероструктур двух типов, с подслоем $por-Si$ и без него, показывает, что при росте на пористом слое наблюдается меньший разброс по размерам неоднородностей поверхности, т.е. структура пленки более однородная по сравнению с гетероструктурой, выращенной без буферного слоя. Это заключение подтверждают предшествующие данные XRD.

Анализ профильных РЭМ-изображений показывает совпадение фактических толщин слоев ГС с заложенными в технологический процесс. При этом распределение неоднородностей поверхности по латеральным размерам, вызванные столбчатой структурой пленки, были получены из анализа изображений атомно-силовой микроскопии (рис. 4).

На рис. 4. представлены АСМ изображения поверхности и профили распределения по размерам неоднородностей двух гетероструктур $Al_xGa_{1-x}N/AlN/Si(111)$ выращенных непосредственно на подложке $c-Si(111)$ и с предварительно сформированным буферным слоем пористого кремния. Для образцов с буферным слоем $por-Si$ наблюдается меньший разброс по размерам неоднородностей по сравнению с гетероструктурой, выращенной на кристаллическом кремнии

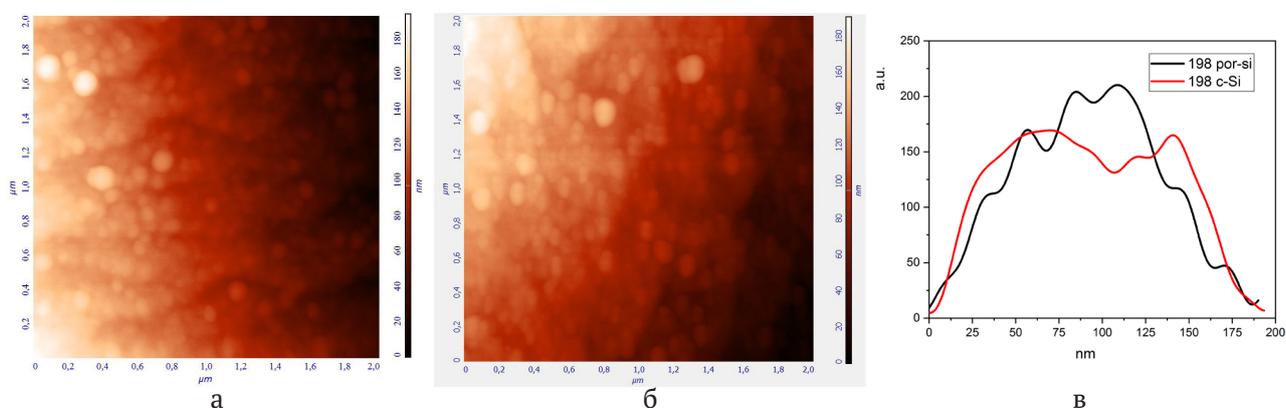


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности гетероструктур $Al_xGa_{1-x}N/AlN/Si$, выращенных на подложках: монокристаллическом $c-Si(111)$ (а), и с пористым подслоем $por-Si/c-Si(111)$ (б), и профили распределения по размерам неоднородностей на их поверхности (в)

(рис. 4а). Средний размер неоднородностей поверхности образцов, выращенных с использованием буферного слоя *por-Si* составляет ~100 нм. У образцов $Al_xGa_{1-x}N/AlN/Si$, выращенных на кристаллическом кремнии наблюдается два максимума распределения наноколонн по размерам ~65 и 130 нм (рис. 4в).

3.3. Атомный состав поверхности гетероструктур по данным метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии XPS.

На рис. 5 и 6 представлены XPS остовных уровней Al 2p, Ga 2p и N1s гетероструктур, полученных непосредственно на монокристаллическом кремнии *c-Si(111)* (рис. 5) и с пористым подслоем (рис. 6). В табл. 1 приведены энергии связи, определенные с точностью 0.05 эВ, и полуширины XPS остовных уровней для этих двух гетероструктур.

Анализ XPS спектров показывает, что на поверхности образцов обеих гетероструктур атомы Al и Ga образуют химические связи с азотом и имеют практически одинаковые энергии связей (как и полуширины) спектров остовных уровней всех трех элементов твердого раствора $Al_xGa_{1-x}N$, близкие по значениям к энергии связи алюминия и галлия в нитридах [10]. Кроме того, на спектрах Al 2p проявляется вклад слабоинтенсивной компоненты окисленного алюминия Al_2O_3 ($E_b = 75.5$ эВ), образовавшегося на поверхности образцов при контакте с воздухом. Аналогичной компоненты на спектре Ga 2p не наблюдается, однако на низкоэнергетический склон спектра галлия накладывается оже-линия азота N KLL. N1s спектры азота имеют энергии связей, соответствующие нитридам Al и Ga [10]. Кроме того, на спектрах азота можно наблюдать малоинтенсивную гидридную компоненту,

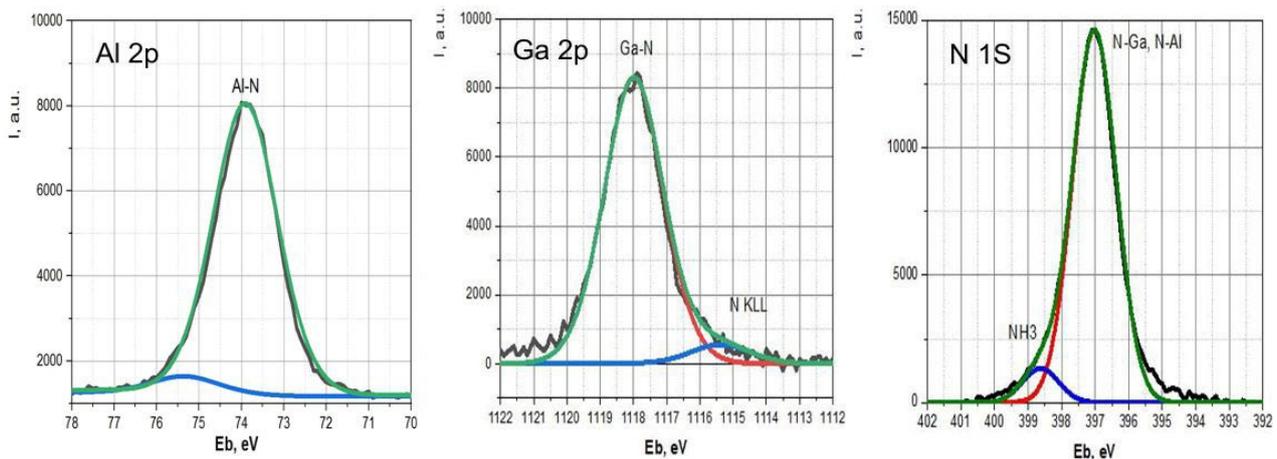


Рис. 5. XPS Al 2p, Ga 2p3/2 и N1s в гетероструктурах $Al_xGa_{1-x}N/AlN/Si(111)$, выращенных на подложке монокристаллического кремния Si(111)

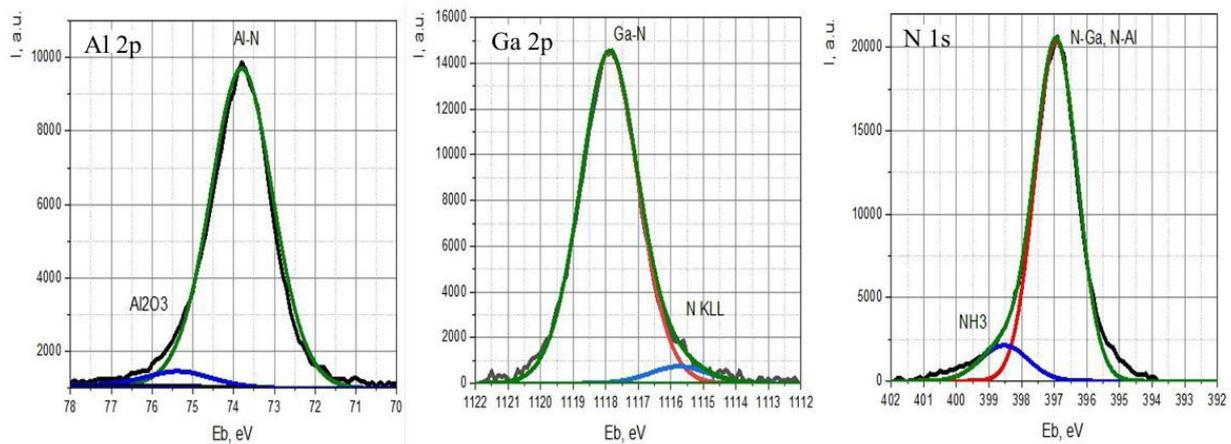


Рис. 6. XPS Al 2p, Ga 2p3/2 и N1s в гетероструктурах $Al_xGa_{1-x}N/AlN/por-Si/Si(111)$, выращенных на подложке монокристаллического кремния Si(111) с буферным слоем пористого кремния

Таблица 1. Энергии связи и полуширины XPS основных уровней Al 2p, Ga 2p_{3/2} и N 1s для гетероструктур, выращенных на c-Si(111) и на por-Si/c-Si(111)

	Энергия связи, эВ/ Полуширина, эВ					
	Al2p		Ga2p _{3/2}		N1s	
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{c-Si}$	73.80	1.64	1117.92	2.10	396.97	1.55
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{por-Si}/\text{c-Si}$	73.91	1.72	1117.87	2.15	396.93	1.56
AlN [10]	73.90		1117.80		397.0 397.30	
GaN [10]						
GaN [10]						
AlN [10]						

по-видимому, от остаточных реагентов на поверхности гетероструктур (связи типа NH_3 , $E_b = 398.7$ эВ [10]).

По аналогии с работами [13,14], содержание алюминия в пленке может быть рассчитано на основе соотношения (1):

$$x_{\text{Al}} = \frac{I_{\text{Al}_{2\text{P}_3}} / F_{\text{Al}_{2\text{P}_3}}}{(I_{\text{Al}_{2\text{P}_3}} / F_{\text{Al}_{2\text{P}_3}} + I_{\text{Ga}_{2\text{P}_3}} / F_{\text{Ga}_{2\text{P}_3}})}, \quad (1)$$

где I – интегральная интенсивность фотоэлектронных максимумов соответствующих линий в спектре, а F – фактор чувствительности ($F_{\text{Ga}_{2\text{P}_3}} = 2.75$ и $F_{\text{Al}_{2\text{P}_3}} = 0.54$). Определенные на основе соотношения (1) значения концентрации атомов Al в твердом растворе составили $x_{\text{a,cryst}} = 0.49$ и $x_{\text{a,por}} = 0.54$ для образцов, выращенных непосредственно на монокристаллическом кремнии $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{Si}(111)$ и с использованием пористого буферного слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{Si}/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$ соответственно, что достаточно хорошо совпадает с заложенными при синтезе ожидаемыми технологическими значениями $x = 0.50$. Небольшая разница значений x двух гетероструктур может быть связана с их такими же небольшими структурно-морфологическими различиями.

4. Заключение

Впервые методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота были сформированы гетероструктуры типа $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$ с использованием буферного слоя в виде пористого кремния por-Si.

Рентгеноструктурными и электронномикроскопическими методами показано, что формирование твердого раствора $\text{Al}_{0.54}\text{Ga}_{0.46}\text{N}$ на буферном слое пористого кремния способствует более однородному распределению по размерам и ориентации в базовом направлении наноклонным твердого раствора по сравнению с аналогичным

твердым раствором $\text{Al}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{N}$, выращенными одновременно на той же пластине монокристаллического кремния без пористого слоя в одинаковых технологических условиях.

Небольшая вариация поверхностного состава твердого раствора на ~ 5 % в сторону Al на подложке с буферным пористым слоем может быть связана с более однородными структурно-морфологическими характеристиками этой гетероструктуры.

Заявленный вклад авторов

Леньшин А. С. – научное руководство, концепция исследования, синтез образцов, написание текста, итоговые выводы. Золотухин Д. С. – написание текста, итоговые выводы. Бельтюков А. Н. – проведение измерений, написание текста. Середин П. В. – проведение измерений, написание текста. Мизеров А. М. – синтез образцов, написание текста. Касаткин И. А. – проведение измерений, написание текста. Радам А. О. – проведение измерений. Домашевская Э. П. – редактирование текста, итоговые выводы.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Ho V. X., Al Tahtamouni T. M., Jiang H. X., Lin J. Y., Zavada J. M., Vinh N.Q. Room-temperature lasing action in GaN quantum wells in the infrared 1.5 μm region. *ACS Photonics*. 2018;5: 1303–1309. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.7b01253>
2. Laurent T., Manceau J.-M., Monroy E., Lim C. B., Renneson S., Semond F., Julien F. H., Colombelli R. Short-wave infrared ($\lambda = 3 \mu\text{m}$) intersubband polaritons in the GaN/AlN system. *Applied Physics Letters*. 2017;110: 131102. <https://doi.org/10.1063/1.4979084>

3. Ajay A., Lim C. B., Browne D. A., Polaczynski J., Bellet-Amalric E., den Hertog M. I., Monroy E. Inter-subband absorption in Si- and Ge-doped GaN/AlN heterostructures in self-assembled nanowire and 2D layers. *Physica Status Solidi B*. 2017;254: 1600734. <https://doi.org/10.1002/pssb.201600734>

4. Gkanatsiou A. A., Lioutas Ch. B., Frangis N., Polychroniadis E. K., Prystawko P., Leszczynski M. Electron microscopy characterization of AlGaN/GaN heterostructures grown on Si (111) substrates. *Superlattices and Microstructures*. 2017;103: 376–385. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.10.024>

5. Oh J-T., Moon Y-T., Jang J-H., Eum J-H., Sung Y-J., Lee S. Y., Song J-O., Seong T-Y. High-performance GaN-based light emitting diodes grown on 8-inch Si substrate by using a combined low-temperature and high-temperature-grown AlN buffer layer. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;732: 630–636. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.200>

6. Sugawara Y., Ishikawa Y., Watanabe A., Miyoshi M., Egawa T. Observation of reaction between a-type dislocations in GaN layer grown on 4-in. Si(111) substrate with AlGaN/AlN strained layer superlattice after dislocation propagation. *Journal of Crystal Growth*. 2017;468: 536–540. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.010>

7. Мизеров А. М., Тимошнев С. Н., Соболев М. С., Никитина Е. В., Шубина К. Ю., Березовская Т. Н., Штром И. В., Буравлев А. Д. Особенности начальных стадий роста GaN на подложках Si(111) при молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота. *Физика и техника полупроводников*. 2018;52(12), 1425–1429. <https://doi.org/10.21883/FTP.2018.12.46751.30>

8. Kukushkin S. A., Mizerov A. M., Osipov A. V., Redkov A. V., Timoshnev S. S. Plasma assisted molecular beam epitaxy of thin GaN films on Si(111) and SiC/Si(111) substrates: Effect of SiC and polarity issues. *Thin Solid Films*. 2018;646: 158–162. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.11.037>

9. Lenshin A. S., Kashkarov V. M., Domashevskaya E. P., Bel'tyukov A. N., Gil'mutdinov F. Z. Investigations of the composition of macro-, micro- and nanoporous silicon surface by ultrasoft X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science*. 2015;359: 550–559. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.140>

10. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. Режим доступа: <https://srdata.nist.gov/xps/>

11. Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Lenshin A. S., Mizerov A. M., Zolotukhin D. S. Influence of por-Si sublayer on the features of heteroepitaxial growth and physical properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Si}(111)$ heterostructures with nanocolumn morphology of thin film. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018;104: 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.07.024>

12. Seredin P. V., Lenshin A. S., Mizerov A. M., Leiste H., Rinke M. Structural, optical and morphological properties of hybrid heterostructures on the basis of GaN grown on compliant substrate por-Si(111). *Applied Surface Science*. 2019;476: 1049–1060. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.239>

13. Fang Z. L., Li, Q. F. Shen X. Y., Cai J. F., Kang J. Y., Shen W. Z., Modified InGaN/GaN quantum wells with dual-wavelength green-yellow emission. *Journal of Applied Physics*. 2014;115(4): 043514. <https://doi.org/10.1063/1.4863208>

14. Середин П. В., Леньшин А. С., Золотухин Д. С., Голощапов Д. Л., Мизеров А. М., Арсентьев И. Н., Бельтюков А. Н. Исследование влияния переходного слоя нанопористого кремния на атомное и электронное строение, а также оптические свойства гетероструктур $\text{Al}^{\text{III}}\text{N}/\text{por-Si}$, выращенных методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии. *Физика и техника полупроводников*. 2019;53(7): 1010–1016. <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.07.47882.9084>

Информация об авторах

Леньшин Александр Сергеевич, д. ф.-м. н., в. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; доцент, Воронежский государственный университет инженерных технологий (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1939-253X>
lenshinas@phys.vsu.ru

Середин Павел Владимирович, д. ф.-м. н., заведующий кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>
paul@phys.ru

Золотухин Дмитрий Сергеевич, аспирант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9645-9363>
zolotuhin@phys.vsu.ru

Бельтюков Артемий Николаевич, к. ф.-м. н., с. н. с., Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН (Ижевск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7739-7400>
beltukov.a.n@gmail.com

Мизеров Андрей Михайлович, к. ф.-м. н., в. н. с., лаборатория наноэлектроники, Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж. И. Алфёрова РАН (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9125-6452>
andremizerov@rambler.ru

Касаткин Игорь Алексеевич, к. г.-м. н., ведущий специалист по рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения, Санкт-Петербургский государственный университет, Ресурсный центр «Рентгенодифракционные методы исследования» (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9586-5397>

igor.kasatkin@spbu.ru

Али Радам, аспирант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1072-0816>

radam@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна, д. ф.-м. н., профессор кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6354-4799>

ftt@phys.ru

Поступила в редакцию 19.10.2021; одобрена после рецензирования 29.11.2021; принята к публикации 15.12.2021; опубликована онлайн 25.03.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 620.193

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9056>**Ингибирование коррозии стали некоторыми гомологами класса 3-алкил-5-амино-1Н-1,2,4-триазолов в кислой среде**Д. В. Ляпун, А. А. Кружилин^{1✉}, Д. С. Шевцов, Ю. В. Асеева, Х. С. Шихалиев¹Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация**Аннотация**

Использование соляной кислоты при обработке призабойной зоны пласта приводит к значительной коррозии металлов, а также водородному и хлоридному растрескиванию под напряжением насосно-компрессорных труб. Для решения данной проблемы в раствор соляной кислоты добавляют ингибиторы коррозии. В настоящей статье приводятся результаты исследования антикоррозионной активности ряда производных класса 3-алкил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола в условиях солянокислой коррозии низкоуглеродистой стали.

В ходе работ был синтезирован ряд 3-алкил-5-амино-1Н-1,2,4-триазолов, с применением ЯМР-спектроскопии и ВЭЖХ/МС подтверждена и доказана их структура. Методами поляризационных электрохимических и гравиметрических прямых коррозионных испытаний установлены закономерности антикоррозионного действия исследованных соединений. Для всех ингибиторов рассчитаны значения скоростей коррозии, коэффициентов торможения и степеней защиты. С применением квантово-химических расчетов на основе теории функционала плотности в программе Gaussian обоснован вероятный механизм ингибирующего действия изученных соединений.

Показано, что наибольшее влияние на ингибирующую активность исследованных соединений оказывает структура алкильных заместителей. Предложен механизм адсорбции ингибитора, который объясняет рост защитных свойств с увеличением длины алкильного заместителя. Высокая гидрофобность алифатического фрагмента, не участвующего в процессе хемосорбции, дополнительно препятствует контакту раствора кислоты с поверхностью металла, в то время как гетероциклическая часть молекулы обеспечивает сорбцию ингибитора на поверхности металла.

Установлено, что производные гомологического ряда 3-алкил-5-аминотриазола пригодны в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали СТ-3. Минимальная длина углеводородного радикала, при которой наблюдается существенная ингибирующая активность, составляет 7 атомов углерода. Степени защиты 65-85% достигаются при внесении в солянокислый раствор добавок 3-гептил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола в концентрации не менее 2 г/л.

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

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-80017.

Благодарности: Аналитические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА».

Для цитирования: Ляпун Д. В., Кружилин А. А., Шевцов Д. С., Асеева Ю. В., Шихалиев Х. С. Ингибирование коррозии стали некоторыми гомологами класса 3-алкил-5-амино-1Н-1,2,4-триазолов в кислой среде. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 59–68. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9056>

For citation: Lyapun D. V., Kruzhillin A. A., Shevtsov D. S., Aseeva Yu. V., Shikhaliev Kh. S. Corrosion inhibition of carbon steel by selected homologues of the class 3-alkyl-5-amino-1H-1,2,4-triazoles in acidic media. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 59–68. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9056>

✉ Кружилин Алексей Александрович, e-mail: kruzhillin.alexey@gmail.com

© Ляпун Д. В., Кружилин А. А., Шевцов Д. С., Асеева Ю. В., Шихалиев Х. С., 2022



1. Введение

На сегодняшний день интенсификация добычи на нефтяных месторождениях является одним из приоритетных направлений развития нефтедобывающей промышленности. При этом большая доля карбонатных коллекторов в объёме запасов нефти и газа, относительно низкая выработка и низкий коэффициент извлечения нефти в подобных месторождениях делают эту группу коллекторов особенно перспективной с точки зрения применения новых технологий интенсификации добычи. Существует большое количество методов воздействия на призабойную зону скважин в карбонатных коллекторах. Наибольшее распространение на промыслах получили солянокислотные технологии и их модификации, они играют огромную роль в интенсификации добычи нефти. Объёмы их использования настолько велики, что по суммарному эффекту дополнительно добытой нефти из залежи их приравнивают к методам повышения нефтеотдачи пластов.

Использование соляной кислоты при обработке призабойной зоны пласта приводит к значительной коррозии металлов, а также водородному и хлоридному растрескиванию под напряжением насосно-компрессорных труб. В результате коррозии трубопроводы быстро становятся непригодными, и это сильно влияет на экономический эффект применения кислотных обработок. Для решения данной проблемы, в раствор соляной кислоты добавляют ингибиторы коррозии.

В качестве подобных добавок используются разнообразные соединения: как органические, так и неорганические. Однако множество известных на сегодняшний день ингибиторов коррозии являются бионеразлагаемыми, что способствуют существенному загрязнению сточных вод и почв, в связи с чем в последние годы интенсифицировались исследования по поиску и синтезу соединений природного происхождения, перспективных в качестве антикоррозионных агентов и являющихся экологически чистыми и безвредными [1–2].

В настоящий момент изучен широкий спектр гетероциклических соединений, проявляющих антикоррозионное действие в отношении стали. К ним относятся, например, аминопиразолы [3], аминопиридины [4], пиримидины [5–6], тиазолы [7], бензимидазолы [8–9] и т.д., однако несомненным и неоспоримым лидерами в данном сегменте являются разнообразные производные

триазолов. В частности подробно изучено действие бензотриазола (БТА) в отношении черных и цветных металлов [10–12]. Данное вещество является довольно универсальным ингибитором для различных сред. Однако БТА не лишен недостатков: показатели его степени защиты и коэффициентов торможения кислотной коррозии стали весьма невысоки. Также известно, что он умеренно гепатотоксичен, является мутагеном, полужетельная доза составляет ~560 мг/кг [13].

Жирные кислоты, в большинстве своем являющиеся экологически чистыми, биоразлагаемыми и принимающими участие в метаболизме многих организмов соединениями, могут использоваться для получения разнообразных органических соединений, в том числе ингибиторов коррозии, как черных, так и цветных металлов. Например, гидразиды и тиосемикарбазиды жирных кислот [14] и основания Шиффа жирных кислот соевого масла [15] ингибируют коррозию стали. Известны гетероциклические ингибиторы коррозии стали на основе карбоновых кислот, такие как имидазолы [16] и 3-алкил-5-меркапто-1,2,4-триазолы [17]. При этом известно, что простейший представитель класса аминотриазола – амитрол, мало токсичен ($LD_{50}=1100$ мг/кг) [18].

В этой связи синтез гетероциклических ингибиторов класса 5-амино-3-алкил-1,2,4-триазолов на основе карбоновых кислот с целью исследования их антикоррозионных свойств в условиях кислотной коррозии стали является важной и актуальной задачей. Целью данного исследования стало изучение антикоррозионной активности производных класса 3-алкил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола в условиях солянокислой коррозии низкоуглеродистой стали.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез исходных соединений

Общая методика синтеза 3-алкил-5-амино-1Н-1,2,4-триазолов.

К смеси 100 мл толуола с карбонатом амингуанидина (0.2 моля) порциями при перемешивании добавляли 0.21 моль соответствующей карбоновой кислоты. Смесь осторожно подогрели до 50–70 °С и после прекращения выделения углекислого газа кипятили с насадкой Дина-Старка и обратным холодильником. После прекращения отделения воды в ловушке реакционную массу охлаждали и декантировали растворитель. Остаток растирали и промывали на фильтре толуолом, сушили и перекристаллизовывали из кипящей смеси изопропиловый

спирт – петролейный эфир. Выпавший после охлаждения осадок фильтровали, промывали петролейным эфиром и сушили при 60 °С.

3-метил-5-амино-1H-1,2,4-триазол (b). Выход 65–70 %, т. пл. 148–150 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР ¹H: 2.02 (с, 3H, CH₃); 5.73 (с, 2H, NH₂); 11.50 (с, H, NH). Найдено, m/z: 99.0672 [M+H]⁺. C₃H₆N₄+H⁺. Вычислено, m/z: 99.0665.

3-этил-5-амино-1H-1,2,4-триазол (c). Выход 57–63 %, т. пл. 139–141 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР ¹H: 1.02 (т, 3H, J=7.5, CH₃); 2.40 (кв, J=7.5, 2H, CH₂); 5.70 (с, 2H, NH₂); 11.49 (с, H, NH). Найдено, m/z: 113.0816 [M+H]⁺. C₄H₈N₄+H⁺. Вычислено, m/z: 113.0822.

3-бутил-5-амино-1H-1,2,4-триазол (d). Выход 55–57 %, т. пл. 124–126 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР ¹H: 0.87 (т, J=7.5, 3H, CH₃); 1.29–1.37 (м, 2H, CH₂); 1.44–1.51 (м, 2H, CH₂); 2.38 (т, J=7.3, 2H, CH₂); 5.61 (с, 2H, NH₂); 11.49 (с, H, NH). Найдено, m/z: 141.1127 [M+H]⁺. C₆H₁₂N₄+H⁺. Вычислено, m/z: 141.1135.

3-пентил-5-амино-1H-1,2,4-триазол (e). Выход 55–64 %, т. пл. 124–127 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР ¹H: 0.86 (т, J=7.5, 3H, CH₃); 1.29–1.38 (м, 4H, 2CH₂); 1.52–1.59 (м, 2H, CH₂); 2.38 (т, J=7.3, 2H, CH₂); 5.56 (с, 2H, NH₂); 11.49 (с, H, NH). Найдено, m/z: 155.1299 [M+H]⁺. C₇H₁₄N₄+H⁺. Вычислено, m/z: 155.1292.

3-гептил-5-амино-1H-1,2,4-триазол (f). Выход 60–64 %, т. пл. 120–124 °С. Белый порошок. Спектр ЯМР ¹H: 0.85 (т, J=7.5, 3H, CH₃); 1.25–1.36 (м, 8H, 4CH₂); 1.52–1.59 (м, 2H, CH₂); 2.38 (т, J=7.3, 2H, CH₂); 5.55 (с, 2H, NH₂); 11.49 (с, H, NH). Найдено, m/z: 183.1301 [M+H]⁺. C₉H₁₈N₄+H⁺. Вычислено, m/z: 183.1605.

2.2. Методы доказательства структуры соединений

Контроль за индивидуальностью реагентов и полученных веществ, а также за ходом протекания реакции осуществлялся методом тонкослойной хроматографии (далее ТСХ) на пластинках Silufol UV-254. В качестве элюента использовался хлороформ; проявление хроматограмм осуществлялось в УФ-свете и парах йода. Спектры ЯМР ¹H были сняты на приборе Bruker AC-300 (рабочая частота 300 МГц) в импульсном Фурье-режиме в DMSO-d₆, положение сигналов исследуемых веществ определялось по δ-шкале. Отнесение сигналов проведено относительно остаточных сигналов протона дейтерорастворителя. Масс-спектры записывали на спектрометре MX-1321 с прямым вводом образца в источник ионов при 100–150 °С и ускоряющем напряже-

нии 70 эВ. Температуру плавления определяли на приборе ПТП-М.

2.3. Электрохимические исследования

Поляризационные кривые получали на электроде из стали марки СТ-3 (площадью 1.0 см²) в электрохимической ячейке с неразделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-PRO. Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачной бумаге K2000 и обезжиривали этиловым спиртом. Потенциалы электрода (E) измеряли относительно хлорид-серебряного электрода, соединяя пространство электрохимической ячейки и электрода сравнения посредством электролитического моста на основе агар-агара и нитрата натрия, и пересчитывали на шкалу стандартного водородного электрода (потенциал +202 мВ относительно ст.в.э.). Вспомогательный электрод – платиновая сетка.

Исследуемые вещества вводили в кислоту до получения необходимой концентрации. В готовый раствор помещали электроды и выдерживали до наступления стационарного состояния в течение 30 минут. После установления значения потенциала коррозии (E_{корр}) получали поляризационные кривые со скоростью сканирования потенциала 0.2 мВ/с в анодном и катодном направлениях. Поляризационные кривые регистрировали до достижения плотности тока 0.1 А·см⁻².

2.4. Расчет скорости коррозии по методу поляризационного сопротивления

Скорость коррозии в токовых единицах определяли методом поляризационного сопротивления в соответствии с расчетной процедурой Ф. Мансфельда [19].

Исследования проводили с помощью трех-электродной ячейки с неразделенным катодным и анодным пространствами без перемешивания в условиях естественной аэрации, электрод сравнения – хлоридсеребряный (потенциал +202 мВ относительно ст.в.э.), вспомогательный электрод – платиновая сетка. Электрод сравнения отделяли от ячейки электролитическим мостом, изготовленным на основе агар-агара и NaNO₃.

Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачной бумаге P2000, обезжиривали этиловым спиртом (96 %) и промывали дистиллированной водой. В готовый раствор помещали электроды и выдерживали до наступления стационарного состояния в течение 30 минут. По достижении стационарного состояния производили поляризацию электрода в интервале ±30 мВ от

значения $E_{\text{кор}}$ в потенциодинамическом режиме со скоростью сканирования 0.2 мВ/с.

Поляризационное сопротивление R_p определяли как наклон поляризационной кривой в точке $E_{\text{кор}}$ в координатах $\Delta E - i$, где ΔE – разница текущего потенциала электрода и потенциала коррозии ($E - E_{\text{кор}}$). Далее перестраивали зависимость в координатах $2.3 \cdot R_p \cdot i - \Delta E$. Коэффициенты b_a и b_c (тафельские наклоны катодного и анодного участков поляризационной кривой) определяли с помощью программы TableCurve 2D как параметры аппроксимации уравнения:

$$2.3 \cdot R_p \cdot I = \frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c} \left[\exp\left(\frac{E - E_{\text{кор}}}{b_{1a}}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{\text{кор}}}{b_{2c}}\right) \right] \quad (1)$$

Ток коррозии рассчитывался с учетом полученных коэффициентов по уравнению:

$$I_{\text{кор}} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

Для возможности сравнения данных, получаемых в различных исследованиях, далее будут представлены значения плотности тока коррозии ($i_{\text{кор}}$), рассчитываемые по выражению:

$$i_{\text{кор}} = \frac{I_{\text{кор}}}{S}, \quad (3)$$

где S – геометрическая площадь электрода. Для удобства дальнейшего сравнения полученных данных рассчитывали отношение плотности тока коррозии каждого исследованного образца к плотности тока фонового эксперимента ($i_{\text{кор}}^0 \approx 6.8 \text{ мА/см}^2$):

$$i_{\text{кор(относит)}} = \frac{i_{\text{кор}}}{i_{\text{кор}}^0} \times 100 \% \quad (4)$$

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

2.5. Гравиметрические прямые коррозионные испытания

Коррозионные испытания проводили на стальных пластинах (20×40 мм, толщина 1.2 мм). Каждый образец предварительно полировали мелкозернистой шлифовальной бумагой К 1000, после чего промывали дистиллированной водой, этанолом и сушили фильтро-

вальной бумагой. Эксперименты проводили в 24%-ном растворе HCl (в течение 7 суток) при естественной аэрации без перемешивания для трех образцов параллельно (для каждой концентрации ингибитора). После испытаний пластины промывали дистиллированной водой и обрабатывали составами в соответствии с ГОСТ 9.907-83.

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

$$k_{\text{инг}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \quad (5)$$

где $\Delta m = m_0 - m$ (m_0 – масса образца до начала эксперимента, m – масса образца после испытанного, г), S – суммарная площадь поверхности пластины, м².

Для каждого раствора определяли скорость коррозии k_0 без добавки ингибитора ($k_{0(\text{сред})} \approx 16.9 \pm 0.5 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сут}$ – среднее значение скорости коррозии без добавки ингибитора, полученное в ходе проведенных исследований). Эффективность ингибирующего действия производных аминотриазола оценивали по величине коэффициента торможения:

$$\gamma = \frac{k_0}{k_{\text{инг}}} \quad (6)$$

и степени защиты:

$$Z = \left[\frac{(k_0 - k_{\text{инг}})}{k_0} \right] \times 100 \% \quad (7)$$

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

2.6. Квантово-химические расчеты

Все молекулы синтезированных веществ полностью оптимизированы с использованием теории функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP с использованием базиса 6-31G (d, p) в программе Gaussian [20]. Оптимизированная геометрия показывает неотрицательные частоты, в результате чего молекулы располагаются с минимальной энергией на поверхности потенциальной энергии. Определение энергий молекулярных орбиталей HOMO и LUMO, их разницы HLG (HOMO-LUMO-gap), а также потенциала ионизации (IP), сродства к электрону (EA), электроотрицательности (χ), абсолютной жесткости (η) и мягкости (σ) для всех молекул проводилось на одном уровне теории.

Из теории функционала плотности абсолютная жесткость (η) определяется как [21]

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\partial \mu}{\partial N} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial N^2}, \quad (8)$$

где μ – химический потенциал, N – число электронов, а E – энергия. Р. Г. Пирсон предложил рабочее определение абсолютной жесткости как

$$\eta = \frac{IP - EA}{2}, \quad (9)$$

где IP и EA – потенциал ионизации и сродство к электрону. Также из теоремы Купмана орбитального базиса IP и EA определяются как

$$IP = -E_{\text{НОМО}}; \quad EA = -E_{\text{ЛУМО}}. \quad (10)$$

$E_{\text{НОМО}}$ и $E_{\text{ЛУМО}}$ – это энергии самой высокой занятой и самой низкой незанятой молекулярных орбиталей.

Электроотрицательность (χ) также определяется в терминах энергий НОМО и ЛУМО как

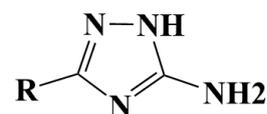
$$\chi = \frac{IP + EA}{2}. \quad (11)$$

Из приведенных выше формул (9, 11) жесткость является мерой устойчивости к изменению электронного облака химической системы и является важным параметром в области химии реакций. Абсолютная мягкость (σ) обратно пропорциональна жесткости. Принято считать [21], что в гомологических рядах органических соединений наиболее реакционноспособные вещества имеют более высокое значение мягкости в сравнении с их гомологами. Данное представление позволяет теоретически оценивать и сравнивать степень связывания с металлом ингибиторов одного класса органических соединений между собой и, как следствие, судить об их вероятной ингибирующей способности.

3. Результаты и обсуждение

Наряду с синтезированными в ходе работ ингибиторами (рис. 1) в антикоррозионных испытаниях в том числе был исследован Амитрол – коммерчески доступный 3Н-5-амино-1Н-1,2,4-триазол **a**. Были исследованы растворы с концентрацией ингибиторов 1 г/л и 2 г/л.

В результате потенциодинамических исследований найдено, что добавка в кислотный раствор 3-Н-5-амино-1Н-1,2,4-триазола **a** вплоть до 2 г/л включительно мало изменяет форму и положение анодных и катодных участков поляри-



R: H (**a**), CH₃ (**b**), C₂H₅ (**c**), C₄H₉ (**d**), C₅H₁₁ (**e**), C₇H₁₅ (**f**)

Рис. 1. Структура исследованных производных 1,2,4-триазола

зационных кривых (рис. 2). Однако для катодных участков имеет место незначительное снижение плотности тока при всех исследованных концентрациях ингибитора ($C_{\text{инг}}$). Аналогичное влияние на характер поляризационных кривых оказывает добавка 3-метил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола до 2 г/л включительно. Таким образом, для 3-метил- и 3Н-5-амино-1Н-1,2,4-триазолов можно предполагать незначительный ингибирующий эффект, обусловленный торможением катодной полуреакции восстановления окислителя.

Добавка в кислотный раствор 3-этил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола до 2 г/л включительно мало изменяет форму и положение анодных и катодных участков поляризационных кривых относительно контрольного измерения без 3-амино-1Н-1,2,4-триазола. Характер поляризационных кривых для 3-бутил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола и 3-пентил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола аналогичен результатам для 3-этил- производных. Таким образом, наличие ингибирующего действия по данным потенциодинамических измерений для соединений **b-e** маловероятно.

При добавлении 3-гептил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола в концентрации 1 г/л поляризационные кривые мало различимы от контрольных, наблюдается лишь незначительное снижение плотностей тока на всех участках кривой. При повышении концентрации до 2 г/л наблюдается значительное, до 1 порядка величины, снижение плотности анодного и катодного тока при заданном значении электродного потенциала. При этом потенциал свободной коррозии мало отличим относительно контрольного значения. Такой ход поляризационной кривой является свидетельством наличия заметного ингибирующего действия у 3-гептил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола по отношению к стали в концентрированной соляной кислоте.

Результаты прямых коррозионных испытаний в целом коррелируют с электрохимически-

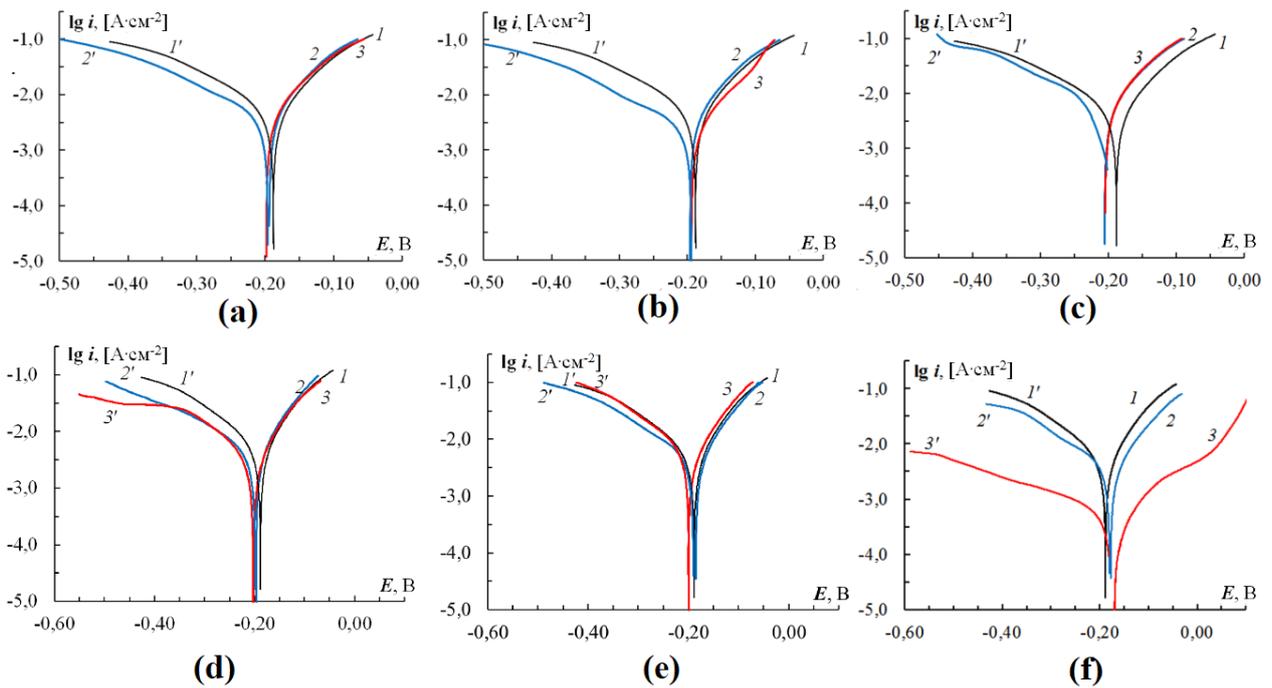


Рис. 2. Анодные (1–3) и катодные (1’–3’) поляризационные кривые стали Ст3 в HCl (24 %) при $C_{инг}$ (г/л): 1, 1’ – 0.0; 2, 2’ – 1.0; 3, 3’ – 2.0, полученные при добавлении 3-Н-5-амино-1Н-1,2,4-триазола (а), 3-метил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола (б), 3-этил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола (с), 3-бутил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола (д), 3-пентил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола (е), 3-гептил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола (ф)

ми исследованиями. Степени защиты Z для соединений **a-e** не превышают 10–15 %, что в рамках прямых испытаний можно считать свидетельством отсутствия ингибирующего действия. Внесение в раствор соляной кислоты 3-гептил-5-амино-1Н-1,2,4-триазола **f** значительно снижает коррозию исследованных стальных пластин (степень защиты $Z \sim 65$ % при concentra-

ции ингибитора 2 г/л). Расчеты, проведенные по методу поляризационного сопротивления, также подтверждают данную тенденцию (Таблица 1). При концентрации ингибитора 2 г/л средняя степень защиты для гептилпроизводного **f** составляла ~ 90 %. Для всех остальных соединений рассчитанные в результате электрохимических исследований значения степеней защи-

Таблица 1. Результаты расчетов скорости коррозии и степени защиты методами поляризационного сопротивления и прямых коррозионных испытаний

№	Ингибитор	$C_{инг}$, г/л	$k_{инг}$, г/м ² ·сут	γ	Z , %	$I_{кор(абс)}$, МА/см ²	$i_{кор}$ (относит)
a	5-амино-1Н-1,2,4-триазол	1.00	14.19	1.19	16.04	6.2±0.9	8.8 %
		2.00	14.19	1.19	16.04	6.8±0.9	0.0 %
b	3-метил-5-амино-1Н-1,2,4-триазол	1.00	15.41	1.10	8.82	6.8±0.7	0.0 %
		2.00	15.20	1.11	10.06	6.6±0.6	2.9 %
c	3-этил-5-амино-1Н-1,2,4-триазол	1.00	13.93	1.21	17.57	7.6±1.2	-11.7 %
		2.00	13.87	1.22	17.93	9.8±0.8	-44.1 %
d	3-бутил-5-амино-1Н-1,2,4-триазол	1.00	12.37	1.37	26.80	7.7±0.9	-13.2 %
		2.00	12.28	1.38	27.34	6.3±1.3	7.3 %
e	3-пентил-5-амино-1Н-1,2,4-триазол	1.00	14.55	1.16	13.91	8.5±0.1	-24.9 %
		2.00	13.24	1.28	21.66	8.6±0.8	-26.5 %
f	3-гептил-5-амино-1Н-1,2,4-триазол	1.00	9.86	1.71	41.66	7.1±0.7	-4.4 %
		2.00	5.74	2.94	66.04	0.8±0.5	89.0 %

ты указывают на отсутствие у данных веществ ингибирующего действия либо на интенсификацию протекания электродных процессов в их присутствии (при $i_{кор(относит)} < 0$)

Анализируя результаты квантово-химических расчетов для молекул исследованных ингибиторов коррозии (табл. 2), можно увидеть, что при росте длины алифатического фрагмента существенного изменения орбитальных характеристик нет. Основная электронная плотность распределена по молекулярным орбиталам гетероциклического фрагмента и экзоциклической аминогруппы ингибиторов. Это показывает, что с высокой вероятностью главным центром молекул триазолов, участвующим в адсорбции и связывании с поверхностью металла, является именно гетероциклическая матрица, а также аминогруппа (рис. 3). Таким образом, соотнеся результаты коррозионных испытаний и квантово-химических расчетов, можно сделать вывод, что наибольшее влияние на ингибирующую активность исследованных соединений оказывает именно структура алкильного заместителя, а не электронная структура молекулы в

целом, ведь распределение электронных плотностей в молекулах ингибиторов практически не меняется с изменением структуры бокового алифатического заместителя.

Как видно из результатов испытаний, эффективная защита стали от кислотной коррозии в соляной кислоте возможна при увеличении длины алифатического заместителя в гомологическом ряду 3-алкил-5-амино-1H-триазолов до 7 углеродных атомов.

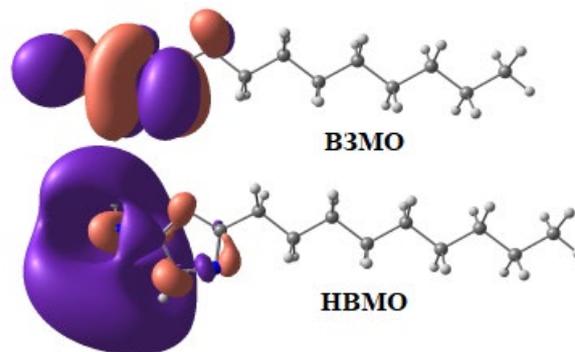
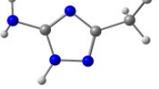
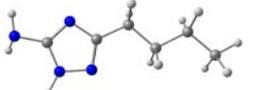
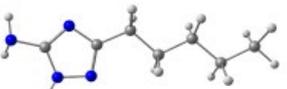
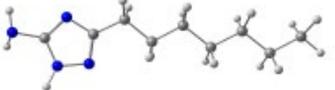


Рис. 3. Визуализация ВЗМО и НВМО молекулы 3-гептил-5-амино-1H-1,2,4-триазол

Таблица 2. Оптимизированные структуры, рассчитанные энергии НОМО, LUMO, зазор НОМО-LUMO (HLG), потенциал ионизации (IP), сродство к электрону (EA), электроотрицательность (χ), абсолютная жесткость (η) и мягкость (σ) в эВ при B3LYP / 6-311 + G (d, p) уровень теории

№	Структура	ВЗМО	НВМО	HLG	IP	EA	χ	η	σ
a		-6.62	-0.54	6.08	6.62	0.54	3.58	3.04	0.33
b		-6.43	-0.50	5.93	6.43	0.50	3.46	2.96	0.34
c		-6.42	-0.49	5.93	6.42	0.49	3.46	2.96	0.34
e		-6.41	-0.50	5.91	6.41	0.50	3.46	2.96	0.34
e		-6.41	-0.50	5.91	6.41	0.50	3.46	2.96	0.34
f		-6.41	-0.50	5.91	6.41	0.50	3.46	2.95	0.34

Такую особенность пассивации стали можно объяснить повышением лиофильности молекулы ингибитора. Вероятно, введение в цикл гидрофобных заместителей снижает взаимодействие органической молекулы с растворителем и повышает его адсорбционную способность.

В результате в рассматриваемых условиях наиболее вероятно происходит формирование защитных слоев триазола на поверхности металла (рис. 4). Вероятно, реализуется механизм самоорганизации, при котором молекула ингибитора ориентируется на поверхности металла по принципу «голова-хвост», когда гетероциклическая часть молекулы обеспечивает самоорганизацию и связывание ингибитора с поверхностью металла, а боковой гидрофобный алифатический заместитель молекулы препятствует контакту раствора кислоты с поверхностью металла. Данный механизм, в том числе хорошо объясняет рост защитных свойств ингибиторов с увеличением длины, а как следствие и гидрофобности, алкильного заместителя.

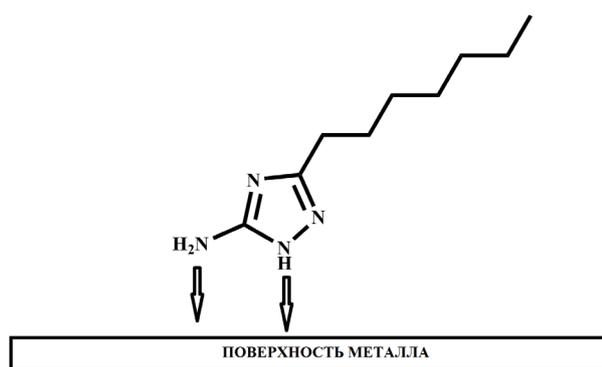


Рис. 4. Принципиальная схема формирования защитных слоев на примере 3-гептил-5-амино-1H-1,2,4-триазола

Ранее в исследовании [22] механизм формирования подобных слоев также был подробно изучен в приложении к хлоридной коррозии меди. Было показано, что при защите меди 3-алкил-5-аминотриазолами ингибирующая активность наблюдается уже при внесении в систему 3-бутил-1H-5-аминотриазола в концентрациях не менее 0.001 М.

Полученные в ходе настоящего исследования результаты не противоречат результатам ранних работ, а также литературным данным.

Таким образом, найдено, что для соединений гомологического ряда 3-алкил-5-аминотриазола вероятно проявление ингибирующей активности в условии солянокислой коррозии стали.

Минимальная длина углеводородного фрагмента, при которой наблюдается существенный защитный эффект, составляет 7 атомов углерода.

4. Выводы

Исследование методами поляризационных и прямых коррозионных испытаний позволило установить, что производные гомологического ряда 3-алкил-5-аминотриазола пригодны в качестве ингибиторов хлоридной кислотной коррозии стали СТ-3.

Минимальная длина углеводородного радикала, при которой наблюдаются существенные антикоррозионные свойства, составляет 7 атомов углерода. При этом минимальная концентрация ингибирования составляет 1 г/л. Однако высокие степени защиты 65–85 % достигаются при внесении в солянокислый раствор добавок 3-гептил-5-амино-1H-1,2,4-триазола в концентрации не менее 2 г/л.

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. Cano E., Pinilla P., Polo J. L., Bastidas J. M. Copper corrosion inhibition by fast green, fuchsin acid and basic compounds in citric acid solution. *Materials and Corrosion*. 2003; 54(4): 222–228. <https://doi.org/10.1002/maco.200390050>
2. Moretti G., Guidi F., Grion G. Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid. *Corrosion science*. 2004; 46(2): 387–403. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00150-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00150-1)
3. Gad Allah A. G., Moustafa H. Quantum mechanical calculations of amino pyrazole derivatives as corrosion inhibitors for zinc, copper and α -brass in acid chloride solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1992; 22(7): 644–648. <https://doi.org/10.1007/BF01092613>
4. Mostafa S. I., Abd El-Maksoud S. A. Synthesis and characterization of some transition metal complexes of 2-amino-3-hydroxypyridine and its application in corrosion inhibition. *Monatshefte fuer Chemie/ Chemical Monthly*. 1998; 129(5): 455–466. <https://doi.org/10.1007/PL00000102>
5. Nandeesh L. S., Sheshadri B. S. Inhibitory effect of 2-mercapto pyrimidine on corrosion of copper sin-

gle crystal planes in 0.1 M H₂SO₄. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Chemical Sciences*. 1991;103(6): 763–775. Режим доступа: <https://www.ias.ac.in/article/fulltext/jcsc/103/06/0763-0775>

6. Habib U., Badshah A., Flörke U., Qureshi R. A., Mirza B., Khan A. Synthesis of (2,4-diamino-5-(3',4',5'-trimethoxybenzyl) pyrimidine) copper (II) complex at 20–25 °C and its structural characterization. *Journal of Chemical Crystallography*. 2009;39(8): 607–611. <https://doi.org/10.1007/s10870-009-9547-7>

7. Zor S. Sulfathiazole as potential corrosion inhibitor for copper in 0.1 M NaCl. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2014;50(4): 530–537. <https://doi.org/10.1134/S2070205114040200>

8. Madkour L. H., Elshamy I. H. Experimental and computational studies on the inhibition performances of benzimidazole and its derivatives for the corrosion of copper in nitric acid. *International Journal of Industrial Chemistry*. 2016;7(2): 195–221. <https://doi.org/10.1007/s40090-015-0070-8>

9. Zhang D-Q., Gao L-X., Zhou G-D. Synergistic effect of 2-mercapto benzimidazole and KI on copper corrosion inhibition in aerated sulfuric acid solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003;33(5): 361–366. <https://doi.org/10.1023/A:1024403314993>

10. Finšgar M. and Milosev I., Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: a review, *Corrosion Science*. 2010; 52: 2737–2749. doi:10.1016/j.corsci.2010.05.002

11. Kuznetsov Yu. I., Agafonkina M. O., Shikhaliev Kh. S., Andreeva N. P., Potapov A. Yu., Adsorption and passivation of copper by triazoles in neutral aqueous solution. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2014;3(2): 137–148. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2014-3-2-137-148>

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

13. Stupnišek-Lisac E., Gazivoda A., Madžarac M. Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid. *Electrochimica Acta*. 2002;47: 4189–4194. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00436-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00436-X)

14. Quraishi M. A., Jamal D. Fatty acid triazoles: Novel corrosion inhibitors for oil well steel (N-80) and mild steel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2000;77: 1107–1111. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0174-6>

15. Graiver D., Dacomba R., Khawaji M., Jaros A., Berglund K., Narayan R. Steel-corrosion inhibitors derived from soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2012;89: 1895–1903. <https://doi.org/10.1007/s11746-012-2077-z>

16. Aiad I. A., Hafiz A. A., El-Awady M. Y., Habib A. O. Some imidazoline derivatives as corrosion inhibitors. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2010;13: 247–254. <https://doi.org/10.1007/s11743-009-1168-9>

17. Quraishi M. A., Jamal D., Saeed M. T. Fatty acid derivatives as corrosion inhibitors for mild steel and oil-well tubular steel in 15% boiling hydrochloric acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2000;77: 265–268. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0043-3>

18. Gaines T. B., Kimbrough R. D., Linder R. E. The toxicity of amitrole in the rat. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 1973;26(1): 118–129. [https://doi.org/10.1016/0041-008x\(73\)90092-6](https://doi.org/10.1016/0041-008x(73)90092-6)

19. Mansfeld F. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves. *Corrosion Science*. 2005;47(12): 3178–3186. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2005.04.012>

20. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H. Gaussian16 Revision B.01. *Gaussian Inc. Wallingford CT*. 2016. Режим доступа: <https://gaussian.com/g16main/>

21. Parr R. G., Pearson R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1983;105(26): 7512–7516. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>

22. Shevtsov D. S., Shikhaliev Kh. S., Stolpovskaya N. V., Kruzhilin A. A., Potapov A. Yu., Zartsyn I. D., Kozaderov O. A., Lyapun D. V., Prabhakar C., Tripathi A. 3-Alkyl-5-amino-1,2,4-triazoles synthesized from the fatty acids of sunflower oil processing waste as corrosion inhibitors for copper in chloride environments. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2020;9(2): 726–744. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-21>

Информация об авторах

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

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

Кружилин Алексей Александрович, к. х. н., н. с. кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2262-0131>
kruzhilin.alexey@gmail.com

Шевцов Дмитрий Сергеевич, инженер кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4480-787X>
shevtsov@chem.vsu.ru

Асеева Юлия Васильевна, аспирант кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5342-7898>
tdyva3@gmail.com

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

<https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>
chocd261@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 02.12.2021; одобрена после рецензирования 27.01.2022; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 549.514.53

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/3685>

Особенности формирования регулярной опаловой структуры из сферических частиц кремнезема в различных коллоидных растворах

В. А. Маслов¹, С. Б. Кравцов¹, И. А. Новиков¹, В. А. Усачев², П. П. Федоров^{1✉}, В. Б. Цветков¹, Е. Г. Яроцкая¹

¹Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация

²Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, к. 1, Москва 105005, Российская Федерация

Аннотация

Фотонно-кристаллические опаловые матрицы представляют собой объемные пространственные периодические структуры на основе аморфных сферических частиц кремнезема по размерам сравнимых с длиной волны видимого света. Данные структуры весьма перспективны в качестве матриц для создания новых функциональных материалов. В работе исследовано формирование регулярной опаловой структуры на диэлектрических подложках при испарении капель и слоев коллоидных растворов на основе этилового спирта и воды с различной концентрацией сферических частиц SiO₂ диаметром около 250 нм, синтезированных методом Штобера.

Ключевые слова: опаловые структуры, метод подвижного мениска, тетраэтоксисилан, седиментация, лиофильная среда, иризация

Благодарности: Авторы выражают благодарность Д. В. Калинину за многочисленные консультации по вопросам синтеза МСЧК и создания регулярных опаловых структур на их основе, Н. Э. Кононенко - за ценные советы по дистилляционной перегонке ТЭОС, В. Ю. Храмову - за участие в обсуждении результатов исследований, И. В. Маслову - за помощь в обеспечении экспериментов необходимым оборудованием и материалами, а также выражают признательность сотрудникам Университета ИТМО М. А. Баранову и А. Н. Сергееву за получение изображений опаловых структур на СЭМ.

Для цитирования: Маслов В. А., Кравцов С. Б., Новиков И. А., Усачев В. А., Федоров П. П., Цветков В. Б., Яроцкая Е. Г. Особенности формирования регулярной опаловой структуры из сферических частиц кремнезема в различных коллоидных растворах. Конденсированные среды и межфазные границы. 2022;24(1): 69–75. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/3685>

For citation: Maslov V. A., Kravtsov S. B., Novikov I. A., Usachev V. A., Fedorov P. P., Tsvetkov V. B., Yarotskaya E. G. Specifics of the formation of regular opal structures from spherical silica particles in various colloidal solutions. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 69–75. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/3685>

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

© Маслов В. А., Кравцов С. Б., Новиков И. А., Усачев В. А., Федоров П. П., Цветков В. Б., Яроцкая Е. Г., 2022



1. Введение

Опаловые матрицы представляют собой гра-нецентрированную кубическую решетку (ГЦК), сформированную из близких по диаметру плотно упакованных сфер аморфной окиси кремния (SiO_2) с размерами 0.1–1.0 мкм. Между сферами SiO_2 существует подрешетка пустот, доступных для заполнения другими материалами. Такие структуры являются основой для создания фотонных кристаллов, обладающих запрещенной зоной для электромагнитного излучения с длинами волн, соизмеримыми с параметрами периодической структуры. Заполняя пустоты между структурными единицами опаловой матрицы различными веществами, можно создавать периодические наноконкомпозиты оптически-активных материалов для оптоэлектроники, а также для полупроводниковой техники, фотонных сред на основе опал-полупроводник, систем магнитной записи и других [1–11].

Первой задачей на пути создания регулярных опаловых структур является синтез сферических частиц кремнезема, отклонения в размерах которых не должны превышать единиц процентов. Наиболее подходящим для этого признан метод Штобера [12]. Он основан на гидролизе тетраэтоксисилана (TEOS) в водно-спиртовой среде в присутствии гидроксида аммония в качестве катализатора. Впервые метод описан в 1956 г. G. Kolbe [13], усовершенствован в работах W. Stober с соавторами. Этот метод позволяет получить частицы SiO_2 практически идеальной сферической формы в широком диапазоне диаметров — от десятков нанометров до нескольких микрометров. Размер и сферичность частиц зависят от чистоты и соотношения реагентов, температуры, состава коллоидного раствора, чаще - на основе этилового спирта. Следующей весьма важной и не менее сложной задачей является получение упорядоченных микроструктур 2-D и 3-D с линейными размерами до нескольких миллиметров. Наиболее популярный метод создания подобных структур – метод естественной седиментации в спиртовых коллоидных растворах, при котором частицы оседают на плоскую горизонтальную подложку со скоростью, определяемую законом Стокса [1]. Для формирования опаловых слоев в единицы миллиметров требуется несколько недель.

Для спиртовых сред неплохо зарекомендовал себя метод подвижного мениска [8, 9], когда на наклонную или вертикальную подложку осаждаются сферические частицы кремнезема при испарении спиртовой суспензии. Несмотря

на то, что совершенство плёнок опала, полученных при формировании регулярной структуры, в спиртовых средах выше, чем у объёмных образцов, количество трещин и дислокаций в полученных образцах достаточно большое, и с трудом удается найти бездислокационные участки размером порядка 1 мм². В полученной данным методом пленке наблюдаются сетки из горизонтальных и вертикальных полос [10], которые авторы связывают с флуктуациями температуры и концентрации частиц в испаряющемся растворе в условиях, которые сложно контролировать.

Очень перспективный метод формирования регулярной структуры из сферических субмикронных частиц кремнезема разработан группой исследователей под руководством Д. В. Калинина [1, 5]. Он заключается в укладке частиц в объеме капли или тонкого слоя толщиной в 0.1–0.5 мм в лиофильной среде на основе диметилсульфоксида. Для увеличения подвижности сфер кремнезема к достаточно вязкой суспензии добавлялся пластификатор - изопропанол. В процессе формирования в объеме суспензии структура проявляет пластичность, которая существенно уменьшает сбой в регулярной укладке и вероятность появления микротрещин разрыва при усадке во время сушки пленки. Данный метод позволил получить 3-D структуру опала толщиной в несколько десятков слоев частиц SiO_2 на площади в 1–2 квадратных сантиметра.

В литературе недостаточно сравнительных данных о формировании регулярных структур опала субмикронными частицами кремнезема из различных суспензий в зависимости от концентрации растворов. Поэтому целью данной работы являлось сравнение основных суспензий, часто использующихся многими исследователями в качестве сред для создания регулярных опаловых структур на основе этилового спирта и воды. Было принято решение исследовать возможность использования в качестве растворителя 50-% раствора этилового спирта в воде, о котором в литературе практически нет информации. Для корректности проводимых экспериментов мы использовали частицы кремнезема, синтезированные методом Штобера непосредственно в лаборатории.

2. Методика эксперимента

В качестве исходных реагентов для синтеза сферических частиц кремнезема использовались следующие химические вещества: спирт этиловый 95 % фирмы Alfa-him, аммиак с концентраци-

ей 25 % марки «ч.д.а.», тетраэтоксисилан различных производителей (российских и зарубежных) марок «ч.д.а.» и «о.с.ч.» и дистиллированная вода.

Для дистилляции тетраэтоксисилана была собрана установка, состоящая из трехгорлой колбы и холодильника из термостойкого стекла. С целью увеличения точности разделения реактива на фракции колба устанавливалась в специально изготовленную электрическую печь, регулирующую с помощью прецизионного терморегулятора на основе блока РИФ-101. Для контроля температуры использовалась платино-родиевая термопара, установленная у входного отверстия в холодильник. Каждый состав тетраэтоксисилана разделялся на 4–5 фракций в интервале 165–173 °С. Эксперименты проводились с каждой фракцией отдельно. Наилучшие результаты были получены с наиболее летучей фракцией тетраэтоксисилана.

Для того чтобы избежать появления влаги в ходе дистилляции использовалась продувка системы аргоном и применялась трубка с прокаленным хлоридом кальция. Синтез частиц кремнезема проводился в стеклянной посуде емкостью 50–200 мл путем смешивания компонентов при 20 °С. Раствор перемешивался на магнитной мешалке ММ-5 или на виброплатформе Meos Praha T2 в течение 1–2 часов, после чего формирование частиц происходило за период от 8 до 24 часов уже без механических воздействий. Синтезированные сферические частицы кремнезема отделялись от спиртового раствора в центрифуге «Элекон Р10-01» или ЦУМ-1, переоборудованной для работы с пробирками объемом 50 мл и скоростью вращения 1500–2000 об/мин. Полученные осадки, содержащие минимальное количество влаги, переносились в емкости, содержащие: а) этиловый спирт C_2H_5OH ; б) водно-спиртовой раствор с концентрацией 1:1; в) дистиллированную воду - для получения суспензии с концентрацией частиц кремнезема от 15 до 0.5 масс. %.

Слои и капли суспензий с различной концентрацией частиц кремнезема наносились стеклянным стержнем, либо пипеткой или кисточкой на стеклянную пластинку размером 24×24×0.17 мм (покровные стекла микроскопа). Относительное изменение веса подложки до и после нанесения капли фиксировалось на аналитических весах ВЛА-200 с точностью до 0.2 мг. Также фиксировались время испарения коллоидного раствора и площадь растекания капли, что позволило рассчитать толщину слоя раствора и пленки из сфер кремнезема после высыхания

суспензии. Нами визуально или с помощью микроскопа МБС-2 наблюдалось наличие интерференционной картины от пленки (иризация) в случае регулярной укладки сфер SiO_2 при угле отражения около $\sim 5^\circ$. Определялась также трещиноватость пленки на просвечивающем микроскопе БИОЛАМ при увеличениях 50× и 200×. Для изучения структуры поверхности пленок использовался электронный микроскоп Carl Zeiss EVO LS 10

3. Результаты и обсуждение

Нами, как и авторами работ [7, 11], было установлено, что воспроизводимость экспериментов по получению монодисперсионных частиц кремнезема очень сильно зависит от качества тетраэтоксисилана. При использовании тетраэтоксисилана различных производителей в идентичных условиях нами были получены различные по форме и размерам частицы кремнезема, из которых трудно было получить упорядоченные регулярные структуры. Диаметр частиц кремнезема отличался в 2-4 раза (рис. 1).

Только при использовании ТЭОС, очищенного от высокотемпературных фракций, удалось получить воспроизводимые монодисперсионные частицы кремнезема. Для дальнейших исследований мы использовали частицы размером 250 ± 10 нм. В табл. 1 представлены характеристики пленок из сферических частиц кремнезема, сформированных из спиртовой суспензии, в зависимости от концентрации SiO_2 . Установлено, что высота капель уменьшается при уменьшении концентрации суспензии. Заметно умень-

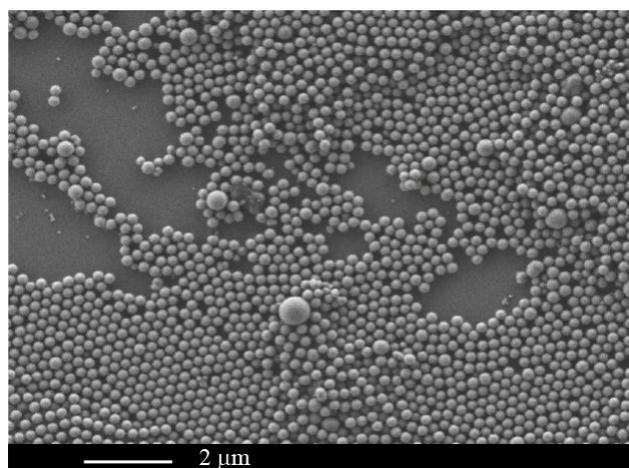


Рис. 1. Различные по диаметру сферы SiO_2 , получаемые при использовании коммерческого реактива ТЭОС (метод подвижного мениска в 10% й спиртовой суспензии)

шается и средняя толщина пленок кремнезема, которая в 10%-й суспензии составляет около 5 мкм, а в суспензии 2.5 % – около 1 мкм. Судя по тому, что во всех составах выше 1 % отчетливо наблюдается иризация (как визуально, так и под микроскопом в угловом отражении света от поверхности под углом $\sim 5^\circ$), можно говорить о регулярной упаковке субмикронных частиц SiO_2 в высохших каплях спиртовой суспензии. Дефекты представлены в виде трещин радиального направления от внешней, периферийной части к центру, подобных лучам. Наши результаты согласуются с результатами работы [11], в которой авторы провели моделирование процессов укладки частиц различными методами и показали идентичность схемы формирования пленки SiO_2 из спиртовых суспензий методами подвижного мениска и испарения капли.

Нами выявлены различия в формировании регулярной опаловой структуры в слое или капле спиртовой суспензии в зависимости от концентрации частиц кремнезема. Структура иризирующего слоя при концентрации частиц кремнезема в суспензии 10 % и выше, как и описывается в работе [6], неоднородная, причем периферийная часть пленки значительно толще, иризация здесь максимальная, а ближе к центру уменьшается (рис. 2).

В каплях спиртовой суспензии с концентрацией частиц SiO_2 ниже 10 масс. % наблюдается растекание капель на большую площадь, и их толщина заметно выравнивается. Внешнее кольцо уплотнения по периферии капли практически незаметно, а однородность пленок по всей площади растекания увеличивается. В табл. 2 приведены характеристики пленок из сферических

Таблица 1. Характеристики пленок из сферических частиц кремнезема, сформированных из спиртовой суспензии, в зависимости от концентрации SiO_2

Растворитель $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Концентрация кремнезема, масс. %									
	15	10		5		3		1		0.5
Масса капли, мг	6.7	11	5.5	8.8	4.4	8	4	1	2.6	5
Площадь капли, cm^2	0.8	2.5	0.8	4.0	2.2	3.8	2.3	1.2	2.1	3
Плотность суспензии, g/cm^3	0.9	0.85	0.85	0.82	0.82	0.8	0.8	0.79	0.79	0.79
Высота капли, мкм	93	50	80	26	24	26	22	10	16	12
Высота слоя наносфер SiO_2 , мкм		5.6		1.3		1.2				
Иризация пленки	+	+	+	+	+	+	+	слаб.	слаб.	? -

Таблица 2. Характеристики пленок из сферических частиц кремнезема, сформированных из водной суспензии в зависимости от концентрации SiO_2

Растворитель H_2O	Концентрация кремнезема, масс. %						
	15	10	5	2.5	1	0.5	
Масса капли, мг	15.8	16.3	15.8	12.8	15.8	15.0	
Площадь, cm^2	0.5	0.7	0.7	0.8	1.1	0.6	
Плотность суспензии, g/cm^3	1.06	1.04	1.02	1.01	1.0	1.0	
Высота капли, мкм	300	224	220	170	145	135	
Иризация пленки	+	+	+	слаб.	-	-	

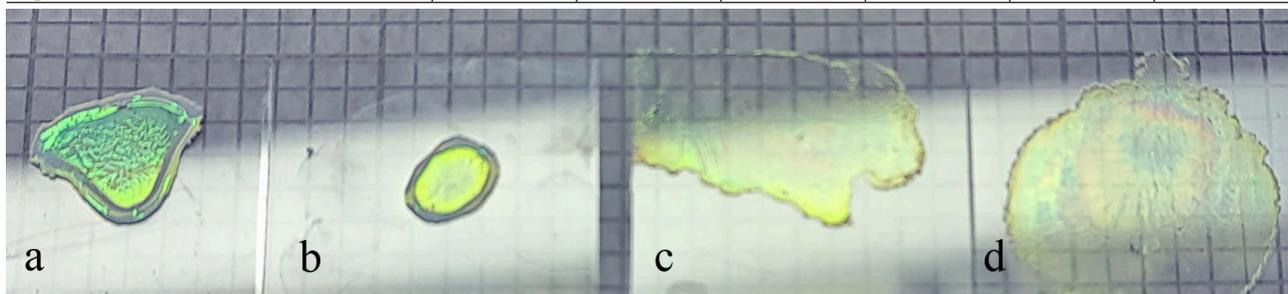
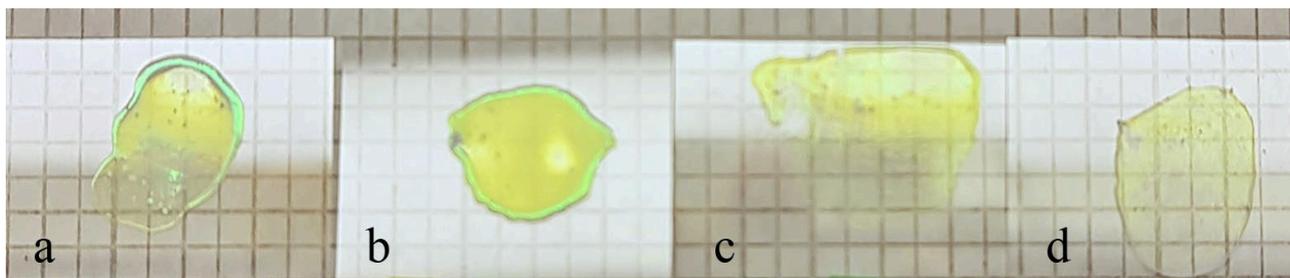


Рис. 2. Пленки из сферических частиц SiO_2 , образовавшиеся при испарении капель спиртовой суспензии SiO_2 с различной концентрацией субмикронных сфер кремнезема (см. табл. 1). а – концентрация SiO_2 15 %; б – концентрация SiO_2 10 %; в – концентрация SiO_2 5 %; г – концентрация SiO_2 3 %

Таблица 3. Характеристики пленок из сферических частиц кремнезема, сформированных из водно-спиртовой суспензии, в зависимости от концентрации SiO_2

Растворитель $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(50\%)+\text{H}_2\text{O}(50\%)$	Концентрация кремнезема, масс. %								
	15	10	5	3	2.5	1	0.5		
Масса капли, мг	15.8	16.3	14.1	15.8	16.3	13.8	14.8	15.6	15
Площадь капли, см^2	0.55	0.7	0.7	0.7	0.9	0.8	0.85	1.0	0.9
Плотность суспензии, $\text{г}/\text{см}^3$	0.96	0.94	0.94	0.92	0.92	0.91	0.9	0.9	0.9
Высота капли, мкм	300	250	210	240	195	190	190	170	185
Высота слоя наносфер SiO_2 , мкм			1.2		1.1		0.2		
Иризация пленки	+	+	+	+	+	+	+	слаб	?

**Рис. 3.** Пленки из сферических частиц SiO_2 , образовавшиеся при испарении капель суспензии на основе (50 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 50 % H_2O) с различной концентрацией субмикронных сфер кремнезема: а – концентрация SiO_2 10 %; б – концентрация SiO_2 5 %; в – концентрация SiO_2 2.5 %; г – концентрация SiO_2 1 %

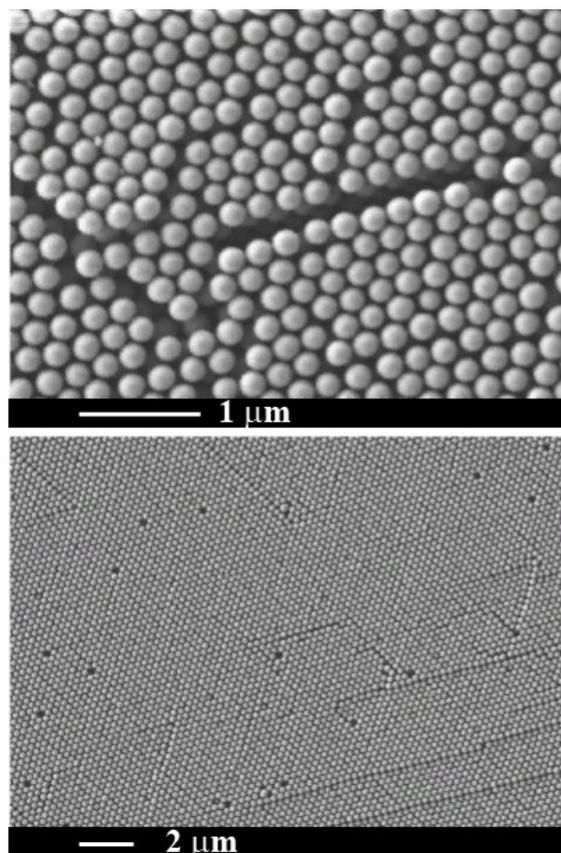
частиц кремнезема, сформированных из водной суспензии в зависимости от концентрации SiO_2 .

При этом было установлено, что время испарения капли составляет 4–6 часов, а однородность толщины пленки выше, чем при использовании спиртовых составов с большой концентрацией (> 10 масс. %). Иризация, менее яркая, чем в суспензиях со спиртом, наблюдается только в плотных суспензиях с концентрацией SiO_2 5 % и более.

При использовании водно-спиртовой (50%-й концентрации $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) суспензии были получены пленки, подобные образцам, сформированным при испарении спиртовой суспензии (рис. 3).

В табл. 3 приведены характеристики пленок из сферических частиц кремнезема, сформированных из водно-спиртовой суспензии, в зависимости от концентрации SiO_2 . Среднее время испарения капли составляло 25–30 минут, что в несколько раз больше, чем время испарения спиртовых суспензий, но на порядок меньше, чем время испарения водной суспензии. Толщина иризирующих пленок с минимальной концентрацией SiO_2 меньше, чем полученная в спиртовых суспензиях, а растекание капель суспензии с концентрацией 2.5 и 1 % – более однородное (рис. 3).

На рис. 4 представлена фотография пленки из сфер кремнезема, образовавшейся при испа-

**Рис. 4.** Регулярная структура слоя из сфер кремнезема диаметром 250 ± 10 нм, образовавшегося при испарении слоя 10%-й водно-спиртовой (50 %) суспензии на горизонтальной подложке

рении слоя водно-спиртовой (50 %) суспензии на стеклянной горизонтальной подложке.

4. Выводы

Пленки из субмикронных сфер кремнезема, образовавшиеся при испарении коллоидных растворов различной концентрации на основе этилового спирта, воды и спиртового (50 %) раствора в воде, характеризуются концентрической и радиальной полосчатостью. По мнению авторов [10], по всей видимости, причина этого, как и серии горизонтальных и вертикальных полос при использовании метода подвижного мениска, одна: изменение концентрации растворенных в суспензии частиц кремнезема. Сравнение рельефа пленок, полученных в одинаковых условиях методом подвижного мениска на наклонной подложке и испарения капли суспензии на горизонтальной подложке, показывает, что в последнем случае рельеф полос значительно меньше, дефектность слоев – меньше. Мы предполагаем, что использование водно-спиртовой суспензии сферических частиц кремнезема для получения слоев опала на горизонтальной подложке является перспективным для повышения регулярности и качества пленок.

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. Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. *Благородные опалы, природные и синтетические*. Новосибирск: Наука; 1987.
2. Самойлович М. И., Ивлева Л. И., Цветков М. Ю., Клещев С. М. Монокристалл SBN: Yb/Опаловая матрица (SiO₂):Er композит как нанофотонная структура. В книге: *Наноструктурированные тонкие пленки и нанодисперсионно упрочненные покрытия*. 2004. 279–284 с.
3. Калинин Д. В., Сердобинцева В. В., Плеханов А. Н., Соболев Н. В. Механизм образования регулярных структур благородного опала в виде пленок на поверхности твердых тел. *Доклады Академии наук*. 2005;402(2): 227–229. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9149524>

4. Синицкий А. С., Кнотько А. В., Третьяков Ю. Д. Особенности синтеза фотонных кристаллов на основе SiO₂ методом самоорганизации коллоидных микрочастиц. *Неорганические материалы*. 2005;41(11): 1336–1342. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17324620>

5. Калинин Д. В., Сердобинцева В. В., Шабанов В. Ф. Рост монокристаллических пленок опала из лиофильных суспензий. *Доклады Академии наук*. 2007;416(5): 616–619. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9533915>

6. Камашев Д. В. *Влияние условий синтеза на морфологию и свойства надмолекулярных структур кремнезема*. Екатеринбург: УрОРАН, Коми научный центр, институт геологии; 2007. 34–59 с.

7. Цветков М. Ю. Автореферат дисс. канд. ф.-м. наук. *Нанокмозиты на основе опаловых матриц как фотонные среды*. Шатура, 2008. 119 с. Режим доступа: <https://www.disscat.com/content/nanokompozity-na-osnove-opalovykh-matrits-kak-fotonnye-sredy>

8. Алимов О. К., Басиев Т. Т., Орловский Ю. В., Осико В. В., Самойлович М. И. Преобразование люминесценции лазерных красителей в вынужденное излучение в опаловой матрице. *Квантовая электроника*. 2008;38(7): 665–669. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23451656>

9. *Фотонные кристаллы и нанокмозиты: структурообразование, оптические и диэлектрические свойства*. Шабанов В. Ф., Зырянов В. Я. (ред.). Новосибирск: Издательство СО РАН; 2009. с. 9–41.

10. Молчанов С. П., Лебедев-Степанов П. В., Климонский С. О., Шеберстов К. Р., Третьяков С. Ю., Алфимов М. В. Самосборка упорядоченных слоев микросфер диоксида кремния на вертикальной пластинке. *Российские нанотехнологии*. 2010;5(5-6): 54–58. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=14999150>

11. Лебедев-Степанов П. В., Кадушников Р. М., Молчанов С. П., Иванов А. А., Митрохин В. П., Власов К. О., Рубин Н. А., Юрасик Г. А., Назаров В. Г., Алфимов М. В. Самосборка наночастиц в микробъем коллоидного раствора: физика, моделирование, эксперимент. *Российские нанотехнологии*. 2013;8(3-4): 5–23. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18913089>

12. Stober W., Fink A., Bohn E. J. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1968;26(1): 62–69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)

13. Kolbe G. *Das komplexchemische Verhalten der Kieselsaure*. Dissertation. Jena: Friedrich-Schiller Universität; 1956.

Информация об авторах

Маслов Владислав Александрович, с. н. с., Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8793-6033>
iofran.tarusa1@yandex.ru

Кравцов Сергей Борисович, н. с., Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0558-1222>
habbot@yandex.ru

Новиков Иван Александрович, н. с., Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4898-4662>
i.novikov@niigb.ru

Усачев Вадим Александрович, к. т. н., начальник отдела, Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет) (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8962-3532>
vau@bmstu.ru

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

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

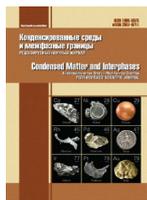
Цветков Владимир Борисович, д. ф.-м. н., заместитель директора по научной работе, Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1483-3308>
tsvetkov@lsk.gpi.ru

Яроцкая Евгения Григорьевна, к. х. н., Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6704-1964>
yar461@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.11.2021; одобрена после рецензирования 15.12.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.65

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9057>

Влияние морфологии и состава триметаллических PtCuAu/C катализаторов на активность и стабильность в реакции окисления метанола

В. С. Меньшиков[✉], С. В. Беленов, А. Ю. Никулин

Южный федеральный университет,
ул, Большая Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону 344006, Российская Федерация

Аннотация

Проведено исследование влияния способа получения триметаллических PtCuAu/C катализаторов на их активность в реакции окисления метанола.

Методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии изучены структурные характеристики синтезированных триметаллических катализаторов. Наночастицы материала, полученного гальваническим методом синтеза, имеют размер в два раза больше (~ 6 нм), чем наночастицы материала, полученного совместным осаждением прекурсоров металлов. По результатам ускоренного стресс-тестирования катализаторов установлено, что материал, полученный гальваническим методом замещения атомов меди на золото, обладает большей активностью в реакции окисления метанола после стресс-тестирования, чем коммерческий Pt/C аналог.

Данное исследование показывает перспективность получения и использования многокомпонентных платино-содержащих наночастиц, нанесенных на углеродный носитель, как эффективных катализаторов для использования в метанольных топливных элементах.

Ключевые слова: метанольные топливные элементы, катализ, триметаллические катализаторы, гальванический метод синтеза

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90140.

Благодарности: Авторы выражают благодарность «Системы для микроскопии и анализа» (Сколково, Москва) за проведение ПЭМ и ЭРС исследований.

Для цитирования: Меньшиков В. С., Беленов С. В., Никулин А. Ю. Влияние структуры триметаллических катализаторов на активность и стабильность в реакции окисления метанола. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 76–87. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9057>

For citation: Menshchikov V. S., Belenov S. V., Nikulin A. Yu. Effect of the morphology and composition of trimetallic PtCuAu/C catalysts on the activity and stability of the methanol oxidation reaction. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 76–87. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9057>

✉ Меньшиков Владислав Сергеевич, e-mail: men.vlad@mail.ru

© Меньшиков В. С., Беленов С. В., Никулин А. Ю., 2022



1. Введение

Изучение протекания реакции электроокисления метанола (РОМ) имеет большое практическое значения для коммерциализации прямых метанольных топливных элементов (ПМТЭ). Несмотря на многочисленные исследования в области ПМТЭ, их широкое использование сдерживается несколькими факторами: медленная реакция окисления метанола, отравление каталитического слоя промежуточными продуктами окисления, а также высокой стоимостью самих катализаторов, содержащих благородные металлы. Эти проблемы актуальны как для анодного катализатора окисления метанола [1], так и для катодного катализатора восстановления кислорода. При этом еще одной важной проблемой катодных катализаторов является кроссовер метанола в катодное пространство [2]. Наночастицы Pt, нанесенные на высокодисперсный углеродный носитель, являются одним из наиболее распространенных катализаторов, однако, довольно высокая стоимость этого металла в сочетании с низкой толерантностью к промежуточным продуктам окисления остаются главной проблемой, мешающей широкому использованию Pt в качестве анода и/ или катода в ПМТЭ.

Механизм окисления метанола в кислой среде можно представить в виде последовательности нескольких этапов [3].

1. Электроадсорбция молекул метанола на Pt-электрод с последующим образованием промежуточных продуктов, таких как -СНО, -СООН, -СО и др.

2. Образование Pt-ОН на поверхности катализатора в результате разложения воды с последующим участием гидроксильных групп в окислении промежуточных продуктов.

3. Удаление образовавшегося CO_2 .

Среди промежуточных продуктов окисления метанола наибольший вред представляет СО. Молекулы СО хемосорбируются на поверхности Pt-катализатора, что приводит к блокировке активных участков поверхности и снижает активность катализатора. Одним из возможных путей решения данной проблемы является изменение электронной структуры металла за счет легирования Pt-катализатора различными благородными (Pd, Ru, Au) и некоторыми переходными *d*-металлами (Cu, Ni, Fe, Co и др.), которые способствуют удалению СО с поверхности, облегчая его окисление до CO_2 [4–6]. Общеизвестным катализатором с пониженной, по сравнению с чистой Pt, чувствительностью к СО являются PtRu

сплавы [7–8]. Однако ввиду относительно высокой стоимости легирующего компонента Ru, наиболее актуальными являются катализаторы, легированные переходными *d*-металлами, такие как PtNi [9], PtCu [10], PtCo [10–11].

Так авторы [10] показали, что полученные PtCo/C и PtCu/C катализаторы продемонстрировали большую активность в реакции окисления, по сравнению с PtRu/C. При этом в работе было отмечено, что в процессе стандартизации (активации) поверхности может происходить растворение легирующего компонента с поверхности катализатора, и переходящие в электролит ионы меди могут исказить результаты экспериментальных исследований.

В работе [4] было показано, что легирование платины атомами меди увеличивает каталитическую активность в реакциях окисления метанола и восстановления кислорода, соответственно, в 5 и 2 раза по сравнению с Pt/C. Позитивное влияние легирующего компонента на активность Pt катализаторов может быть объяснено двумя эффектами. Первый – бифункциональный механизм катализа, при котором высокая скорость окисления метанола обусловлена более легкой адсорбцией ОН групп на поверхности легирующего компонента, что в свою очередь приводит к более быстрому окислению хемосорбированных молекул СО на соседних участках поверхности Pt [12]. Второй – электронный эффект, связанный с электронным взаимодействием атомов легирующего компонента с атомами Pt. Данный эффект приводит к уменьшению энергии связи адсорбированных частиц с поверхностью катализатора. Как уже говорилось ранее, главным недостатком биметаллических PtCu/C катализаторов является возможное селективное растворение легирующего компонента в процессе их функционирования [10]. За последние два года получение и модифицирование биметаллических PtCu/C катализаторов является актуальной задачей для исследователей всего мира. Кроме того, все больше и больше групп сосредотачиваются на получении и исследование триметаллических наночастиц (НЧ), содержащих Cu: PtCuNi [13], PtCuAu [14], PtPdCo [15], PtCuCo [16] и др. Ранее было показано [18–19], что замещение атомов Cu на атомы Au на поверхности платиносодержащего катализатора способствует не только увеличению активности в РОМ и реакции восстановления кислорода (РВК), но и уменьшению селективного растворения легирующего компонента в электрохимической ячейке

ке. Однако, неясным остается вопрос о взаимосвязи структуры с активностью и стабильностью триметаллических катализаторов.

Целью настоящей работы было исследование взаимосвязи структуры, активности в РОМ и стабильности триметаллических PtCuAu/C катализаторов, полученных различными способами.

2. Экспериментальная часть

Синтез триметаллических PtCuAu/C катализаторов проводился двумя разными способами. В первом случае получение катализатора проходило в две стадии. На первой стадии был получен PtCu/C материал со структурой твердого раствора с теоретическим соотношением Pt:Cu – 1:1 [18–19]. Для этого к водно-этиленгликолевой суспензии углеродного носителя Vulcan-XС72 добавляли необходимое количество прекурсоров $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Аурат, Россия, массовая доля патины 37.6 %) и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) из расчета, что массовые доли металлов составят 30 % масс. Pt и 10 % масс. Cu. Затем при постоянном перемешивании приливался избыток 0.5 М раствора NaBH_4 для совместного восстановления Pt и Cu. Более подробно данная методика синтеза описана в [20–21]. Далее, после фильтрации и сушки, часть полученного на первой стадии PtCu/C катализатора использовали на второй стадии синтеза. Для этого к навеске PtCu/C материала добавляли водно-этиленгликолевый раствор, полученную суспензию диспергировали ультразвуком и приливали рассчитанное количество прекурсора золота $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Аурат, Россия, массовая доля золота 49.04 %) при постоянном перемешивании. Количество прекурсора золота рассчитывали таким образом, чтобы при полном восстановлении содержание золота в полученном материале составляло 5 ат. % от металлической фазы. При этом после добавления прекурсора золота происходило гальваническое замещение атомов Cu с поверхности катализатора на атомы Au. После выдержки суспензии при постоянном перемешивании в течение 30 минут, полученную суспензию фильтровали, многократно промывали водой и изопропиловым спиртом, а затем сушили над P_2O_5 . Полученный катализатор маркировали как PtCuAu/C_G.

Другой способ синтеза PtCuAu/C катализатора основан на совместном восстановлении прекурсоров трех металлов раствором NaBH_4 в водно-этиленгликолевой суспензии [18–19]. При этом теоретический расчет массовых долей ме-

таллов соответствовал материалу PtCuAu/C_G. Такой катализатор маркировали как PtCuAu/C_A.

Массовую долю металлов определяли методом термогравиметрии по массе несгоревшего остатка. Для этого исследуемый образец помещали в заранее прокаленный тигель с постоянной массой и производили термообработку в муфельной печи в воздушной атмосфере при 800 °С в течение 40 минут. При этом следует учитывать, что несгораемый остаток состоит из Pt, Au и CuO. Соотношение металлов Pt : Cu и Pt : Cu : Au в полученных катализаторах определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре РФС-001 (НИИ физики ЮФУ, Россия). Условия проведения анализа: напряжение на рентгеновской трубке – 50 кВ, ток – 150 мкА, материал анода – молибден, время набора спектра – 300 с. Регистрацию и обработку рентгеновских флуоресцентных спектров проводили с использованием программного обеспечения UniveRS (ЮФУ, Россия) [22].

Фазовый состав материалов и средний размер кристаллитов определялся методом порошковой рентгенографии при комнатной температуре на дифрактометре ARL X'TRA (CuK_α), интервал углов 2θ от 15 до 55 градусов, с шагом 0.02 градуса и скоростью регистрации 2 градуса в минуту. Средний размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера [23]:

$$D = \frac{K\lambda}{\text{FWHM} \cdot \cos\theta},$$

где $K = 0.98$ – постоянная Шеррера, λ – длина волны монокроматического излучения в Å, FWHM – полная ширина пика на половине высоты (в радианах), D – средний размер кристаллитов, нм, θ – угол отражения в радианах.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли с помощью микроскопа JEM-2100 (JEOL). Навески материалов массой 0.5 мг помещали в 1 мл гептана, полученную суспензию гомогенизировали в ультразвуке в течение 2–3 минут и наносили на никелевую сеточку, покрытую тонким слоем аморфного углерода. Материалы исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с применением средств электронно-зондового микрорентгеноспектрального анализа элементного состава (ЭРС). Электрохимическое поведение катализаторов исследо-

вали при комнатной температуре на вращающемся дисковом электроде в трехэлектродной ячейке методом циклической вольтамперометрии на потенциостате VersaSTAT 3. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, с потенциалом 0.208 В. Далее все потенциалы в работе будут пересчитаны относительно потенциала обратимого водородного электрода. Для нанесения исследуемого катализатора на рабочий электрод готовили каталитические чернила по методике, описанной в [24]. Для этого образец катализатора массой 0.0060 г помещали в смесь 900 мкл изопропилового спирта и 100 мкл 0.5 % спиртового раствора Nafion (DuPont). Полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 минут, а затем диспергировали ультразвуком в течение того же времени, при этом следили за температурой каталитических чернил, которая не поднималась выше 25 °С [25–26]. Процедуру перемешивания повторяли, а затем аликвоту чернил 6 мкл наносили на торец дискового электрода, сушили при вращении 700 об/мин при комнатной температуре, при этом поверхность дискового электрода предварительно была отполирована и обезжирена, согласно рекомендациям производителя.

Стандартизацию поверхности каталитического слоя проводили в 0.1 М растворе HClO_4 , насыщенным Ag в течение 30 минут, в диапазоне потенциалов 0.04–1.20 В при скорости развертки 200 мВ/с. После стандартизации электролит заменяли на свежеприготовленный 0.1 М HClO_4 (Sigma Aldrich) для исключения влияния растворенных ионов меди на значения измеряемых характеристик. После этого ячейка снова насыщалась аргоном и проводилось измерение электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Значения ЭХАП рассчитывались по электрохимической адсорбции и десорбции водорода [27] по формуле:

$$\text{ЭХАП} = \frac{Q_{\text{H}}}{R \cdot m},$$

где Q_{H} – среднее количество электричества затрачиваемое на электрохимическую адсорбцию и десорбцию водорода; R – количество электричества, затрачиваемое на адсорбцию/десорбцию монослоя атомарного водорода, которое составляет 210 мкКл/см²; m – масса платины на электроде (масса платины рассчитывалась из массы нанесенного каталитического слоя на рабочий

электрод с учетом массовой доли металлов). Данный подход к расчету величины ЭХАП успешно применяется не только для Pt/C, но и для биметаллических катализаторов [28]. Кроме того, для биметаллических катализаторов была показана хорошая корреляция величин ЭХАП, измеренных независимо методом адсорбцию/десорбцию монослоя атомарного водорода и методом оценки площади по окислению монослоя хемосорбированного СО [18–19].

Оценку активности катализаторов в РОМ проводили в 0.1 М HClO_4 с добавлением 0.5 М CH_3OH со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. При этом для оценки активности в РОМ были использованы общепринятые характеристики ЦВА [29], такие как: $Q_{\text{CH}_3\text{OH}}$ – количество электричества, затраченное на окисление метанола на прямом ходу развертки потенциала; а также $I_{\text{макс}}$ – максимальная плотность тока на прямом ходу развертки потенциала. Для оценки толерантности катализаторов к промежуточным продуктам окисления метанола регистрировались хроноамперограммы в аналогичных условиях при потенциале 0.87 В течение 30 минут. Потенциал 0.87 В соответствует потенциалу прямого пика окисления метанола. Увеличение поляризующего потенциала нецелесообразно из-за формирования пассивирующих оксидных соединений на поверхности электроактивных частиц катализатора, что, наряду с адсорбцией продукта окисления – монооксида углерода, может являться причиной наблюдаемого падения тока на хроноамперограммах. Для оценки толерантности были рассчитаны коэффициенты $K = \frac{I_{\text{конеч}}}{I_{\text{нач}}} \cdot 100\%$ – степень остаточного тока

после 30 минут, где $I_{\text{нач}}$ и $I_{\text{конеч}}$ – начальные и конечные плотности токов на хроноамперограмме соответственно, и $\delta = \frac{100}{I_0} \cdot (dI/dt)_{t>500}$ – ко-

эффициент долгосрочного отравления СО [30], учитывающий наклон кривой, где I_0 – плотность тока в начале поляризации обратно экстраполированного из линейного спада тока, $(dI/dt)_{t>500}$ – наклон линейного затухания тока.

Для оценки стабильности полученных катализаторов был выбран режим многократного циклирования (1000 циклов) в диапазоне потенциалов 0.4–1.6 В со скоростью развертки потенциала 100 мВ/с [31]. По завершению стресс-тестирования в электрохимической ячейке к электролиту добавляли 0.5 М CH_3OH и проводили

съемку ЦВА и хроноамперограмм. Стабильность катализаторов в РОМ оценивали путем сравнения параметров, характеризующих активность и толерантность материалов. Все потенциалы в данной работе приведены относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ).

3. Результаты и обсуждение

2.1. Исследование состава и структуры PtCuAu/C материалов

Массовая доля металлов в полученных катализаторах оказалась близка к расчетной (40 % масс.) и составила 34 – 37 % масс. (табл. 1). Широкий максимум отражения в области углов 2θ около 41° на рентгенограмме PtCu/C катализатора (рис. 1а) смещен в область больших значений углов 2θ (рис. 1), по сравнению с фазой платины ($2\theta = 39.8^\circ$), что обусловлено образованием твердого раствора PtCu. При последующем гальваническом замещении части меди на зо-

лото на рентгенограмме наблюдается меньший сдвиг максимума Pt(111), по сравнению с PtCu/C материалом, что может быть связано с образованием твердого раствора PtCuAu, поскольку параметр решетки золота (3.83 \AA) больше, чем у платины и меди. Аналогичное положение максимума демонстрирует PtCuAu/C_A материал, полученный совместным восстановлением прекурсоров. Для данного материала наблюдаются также дополнительные слабовыраженные пики фазы золота в области 2θ около 38° и 44° , соответствующие Au(111) и Au(200). Данные максимумы свидетельствуют о наличии отдельной фазы Au в PtCuAu/C_A материале и, соответственно, неполном вхождении золота в состав твердого раствора PtCu. Отметим, что на дифрактограммах изученных катализаторов не наблюдается пиков, соответствующих фазам чистой меди и её оксидов. Тем не менее нельзя исключить наличие аморфизованных структур [32]. Средний

Таблица 1. Состав и структурные характеристики для PtCu/C и PtCuAu/C катализаторов

Материал	Состав (РФЛА)	$\omega(\text{Me})$	D_{cp} , нм	Параметр кристаллической решетки, \AA	D_{cp} ПЭМ, нм
PtCu/C	Pt_1Cu_1	37 ± 1	1.9 ± 0.3	3.79	–
PtCuAu/C_G	$\text{Pt}_1\text{Cu}_{0.51}\text{Au}_{0.10}$	34 ± 1	2.0 ± 0.3	3.82	6.5
PtCuAu/C_A	$\text{Pt}_1\text{Cu}_{0.49}\text{Au}_{0.10}$	36 ± 1	2.6 ± 0.3	3.83	2.9
JM20	Pt	40 ± 1	2.0 ± 0.2	3.94	3.6*

*Результаты ПЭМ для JM20 из литературы [37]

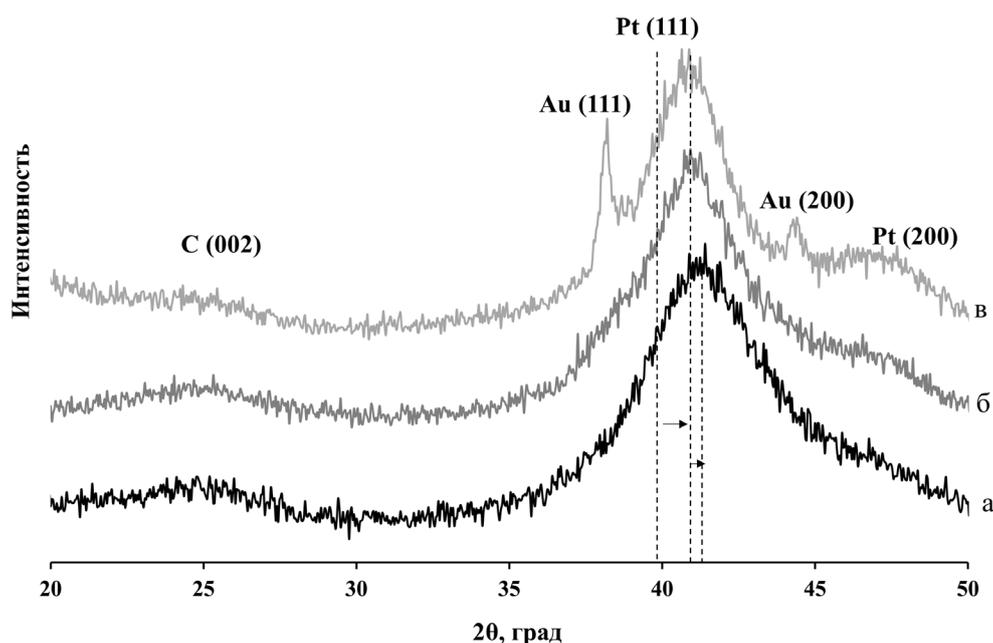


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а) PtCu/C, (б) PtCuAu/C_G и (в) PtCuAu/C_A катализаторов

размер кристаллитов для полученных катализаторов, определенный по уравнению Шеррера, находится в диапазоне 1.9–2.6 нм.

По результатам ПЭМ (рис. 2) полученные PtCuAu/C_G и PtCuAu/C_A катализаторы характеризуются равномерным распределением металлических НЧ по поверхности углеродного носителя. Для определения среднего размера и размерного распределения металлических НЧ была проведена обработка фотографий ПЭМ, для каждого материала определен размер не менее 400 частиц. Установлено, что средний размер наночастиц для PtCuAu/C_G материала составил 6.5 нм (табл. 1), что значительно выше, чем для PtCuAu/C_A катализатора, средний размер частиц которого – 2.7 нм. При этом для PtCuAu/C_A характерно узкое размерное распределение наночастиц, в то время как PtCuAu/C_G образец характеризуется широким распределением НЧ по размерам – от 2 до 12 нм (см. гистограммы на рис. 2). Отметим, что средний размер НЧ по данным ПЭМ для исследованных катализаторов оказался больше по сравнению со средним размером кристаллитов, рассчитанным по уравне-

нию Шеррера (табл. 1) [33], что указывает на поликристалличность частиц. По всей видимости больший размер НЧ для PtCuAu_G катализатора связан с большим размером наночастиц исходного PtCu/C катализатора, что обусловлено особенностями методики боргидридного синтеза. Так, в работе [34] было показано, что полученный в аналогичных условиях PtCu/C материал имеет средний размер НЧ около 5.5 нм. По-видимому, гальваническое замещение золота приводит лишь к незначительному укрупнению PtCu НЧ.

Фактический состав полученных материалов оказался близким к рассчитанному по загрузке прекурсоров (табл. 1). Для ЭРС анализа элементного состава отдельных участков поверхности PtCuAu/C материалов использовали метод элементного картирования. По данному ЭРС видно, что большинство металлических наночастиц содержат атомы Pt, Cu и Au. Интенсивность сигнала от атомов золота существенно ниже, что связано с его меньшей атомной долей в материале, по сравнению с другими металлами. Для более детального анализа сетку трафарета, состоящую из эллипсов, нанесенную на места локализации

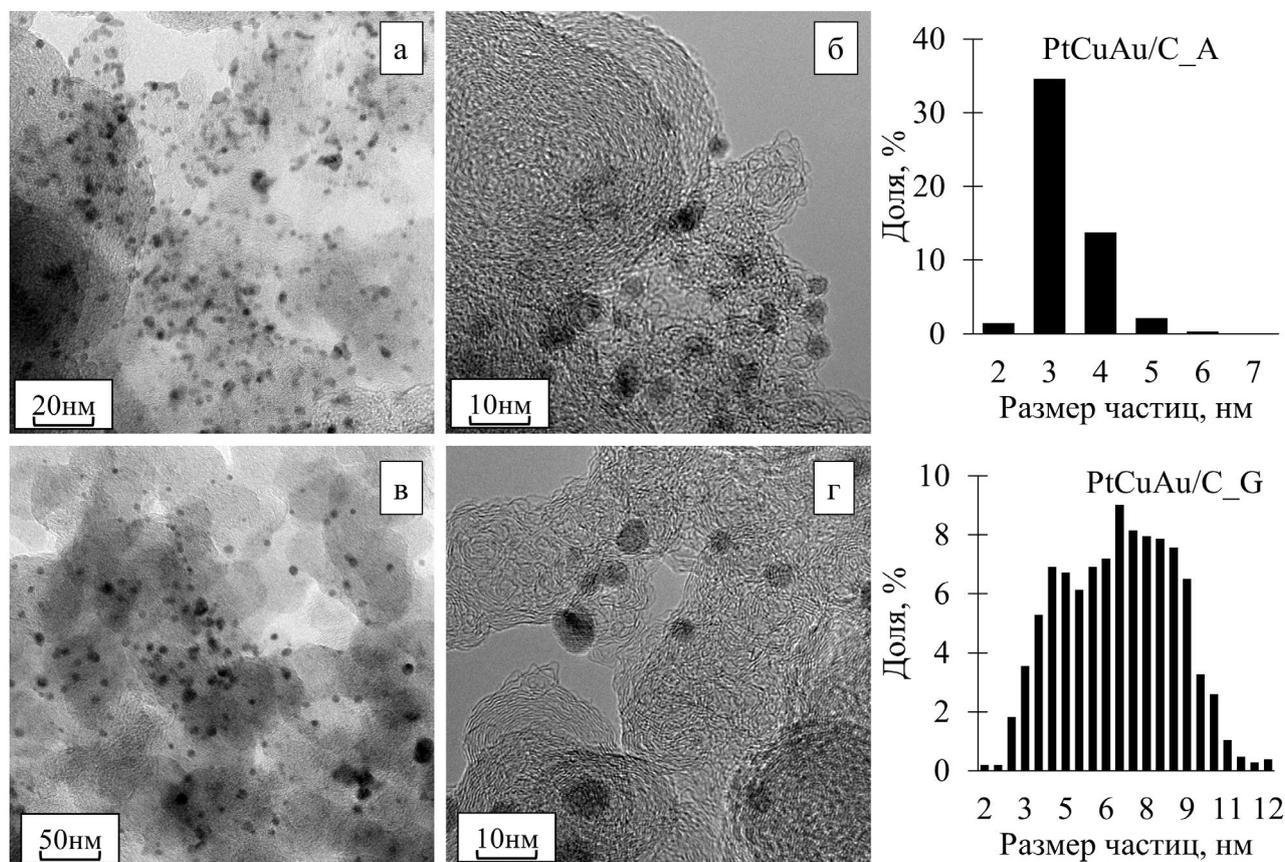


Рис. 2. Фотографии ПЭМ а,б – образца PtCuAu/C_A; в,г – образца PtCuAu/C_G и гистограммы распределения наночастиц по размерам. Для анализа было выбрано 1000 частиц каждого материала

Pt (красным цветом) и золота (желтым), перенесли на фотографии, отображающие места локализации других металлов (рис. 3). Из рисунка видно, что не всегда все три компонента входят в состав одних и тех же наночастиц. Например, в материале PtCuAu/C_G кроме триметаллических PtCuAu наночастиц присутствуют биметаллические CuAu наночастицы, поскольку для желтых эллипсов наблюдается несовпадение локализации атомов золота и платины. Для PtCuAu/C_A материала наличие CuAu наночастиц не характерно (рис. 3б, рис. 3в).

2.2. Изучение активности и стабильности PtCuAu/C катализаторов

Перед измерением активности катализаторов методом циклической вольтамперометрии проводили электрохимическую стандартизацию электродов [18–21]. На стадии электрохимической стандартизации полученных PtCuAu/C катализаторов на ЦВА не было обнаружено пиков растворения меди в диапазонах потенциалов 0.25–0.45 В и 0.70–0.80 В относительно ОБЭ, которые характерны для растворения меди из собственной

фазы или фазы твердого раствора [35–36]. По всей видимости это связано с отсутствием фазы меди на поверхности наночастиц или на углеродном носителе и свидетельствует о достаточно полном вхождении меди в состав твердого раствора. С другой стороны, отсутствие пиков растворения меди на ЦВА не опровергает возможность присутствия рентгеноаморфного оксида меди.

После стандартизации поверхности материалов регистрировали ЦВА (рис. 4), водородную область которых использовали для определения величины ЭХАП катализатора по электрохимической адсорбции/десорбции атомов водорода. Значения ЭХАП для PtCu/C и PtCuAu/C материалов заметно уступают величине ЭХАП, рассчитанной для коммерческого Pt/C аналога (табл. 2). В случае образца PtCuAu/C_G меньшую величину ЭХАП можно объяснить значительно большим размером и широким размерным распределением наночастиц, по сравнению с коммерческим Pt/C материалом. В то же время размер частиц PtCuAu/C_A материала по ПЭМ незначительно отличается от такового для Pt/C катализатора. Возможно, меньшее значение ЭХАП вызвано за-

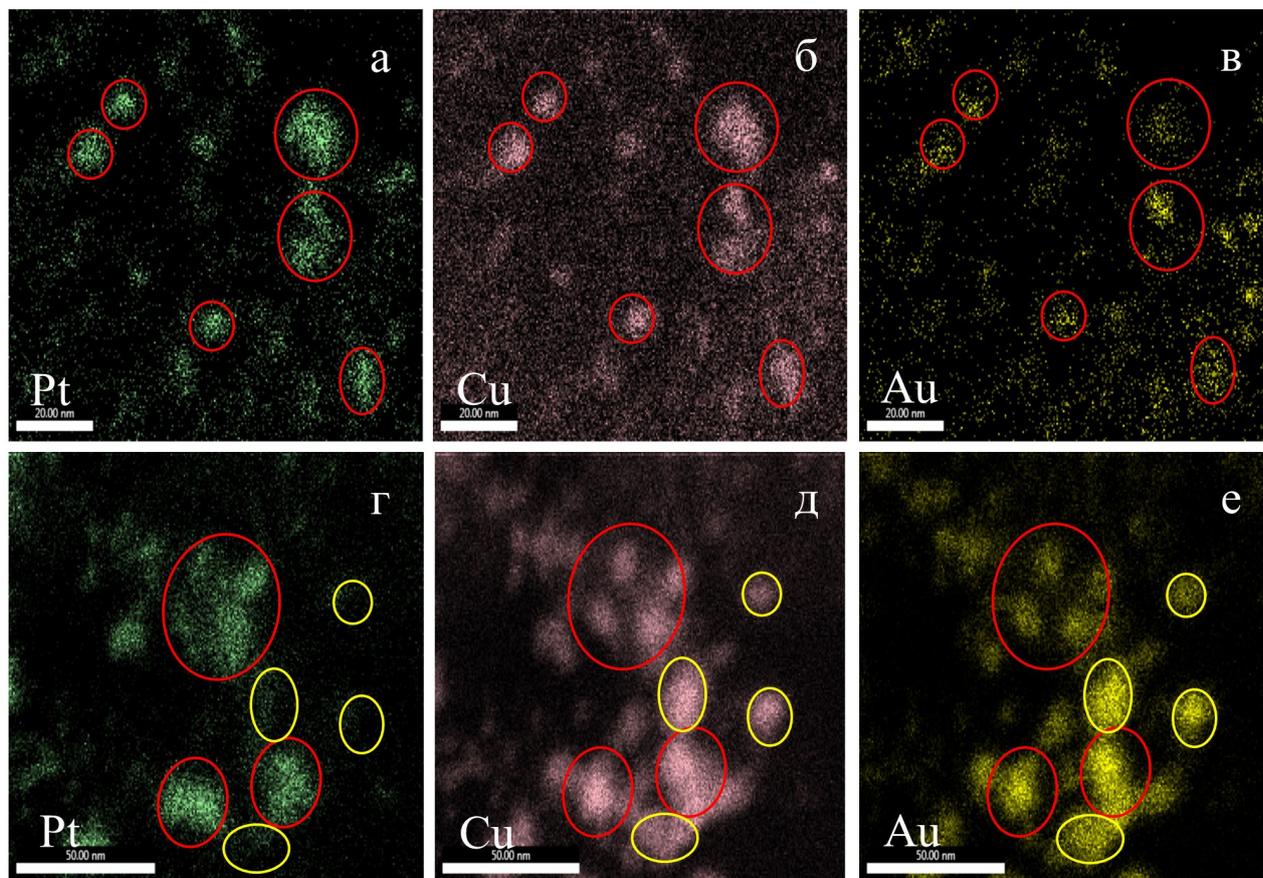


Рис. 3. Элементное картирование а,б,в – PtCuAu/C_A и г,д,е - PtCuAu/C_G катализаторов

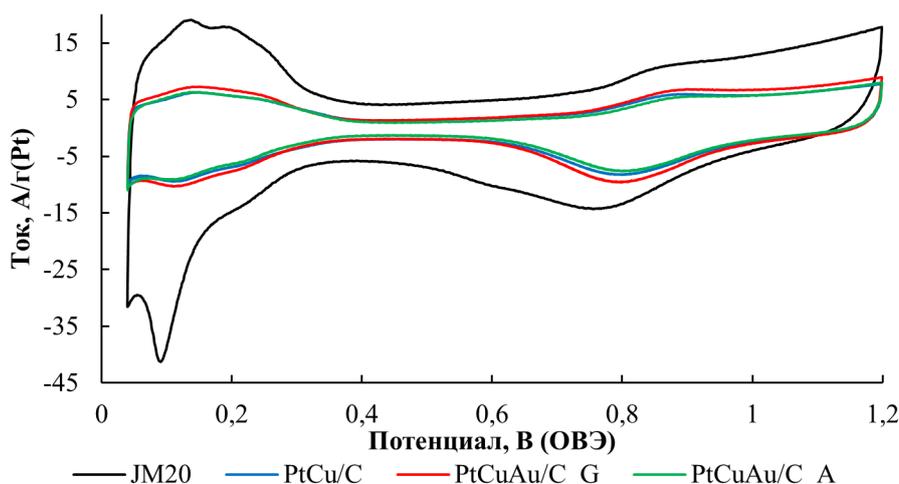


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы катализаторов. Электролит 0.1 М HClO₄, насыщенный Ag при атмосферном давлении

Таблица 2. Характеристики катализаторов в РОМ до стресс-тестирования

Материал	Количество электричества Q _{сн3онp} , Кл/г(Рт)*10 ⁵	ЭХАП H _{ад} /H _{дес} , м ² /г(Рт)	Ток максимума прямого хода I _{max} , А/г(Рт)	Ток на хроноамперограммах А/г(Рт)		Коэффициент отравления СО d, %/с
				I _{нач}	I _{конеч}	
PtCu/C	43	28 ± 3	380	220	48	0.0435
PtCuAu/C_G	59	32 ± 3	572	395	77	0.0481
PtCuAu/C_A	52	31 ± 3	516	331	75	0.0495
JM20	42	77 ± 8	350	320	127	0.0327

мещением части атомов платины на поверхности наночастиц катализатора на атомы золота, для которых нехарактерна обратимая адсорбция/десорбция водорода, а также большей степенью агломерации НЧ, обусловленной используемой методикой синтеза [34]. Отметим, что величина ЭХАП материала PtCuAu/C_G незначительно отличается от величины ЭХАП PtCu/C

катализатора, из которого он был получен. Этот факт свидетельствует о том, что в процессе гальванического замещения атомов меди на золото не происходит дефектность поверхности.

Активность катализаторов в РОМ изучали методом ЦВА после добавления в электролит 0.5 М CH₃OH (рис. 5а). Материалы PtCuAu/C_G и PtCuAu/C_A продемонстрировали наибольшую

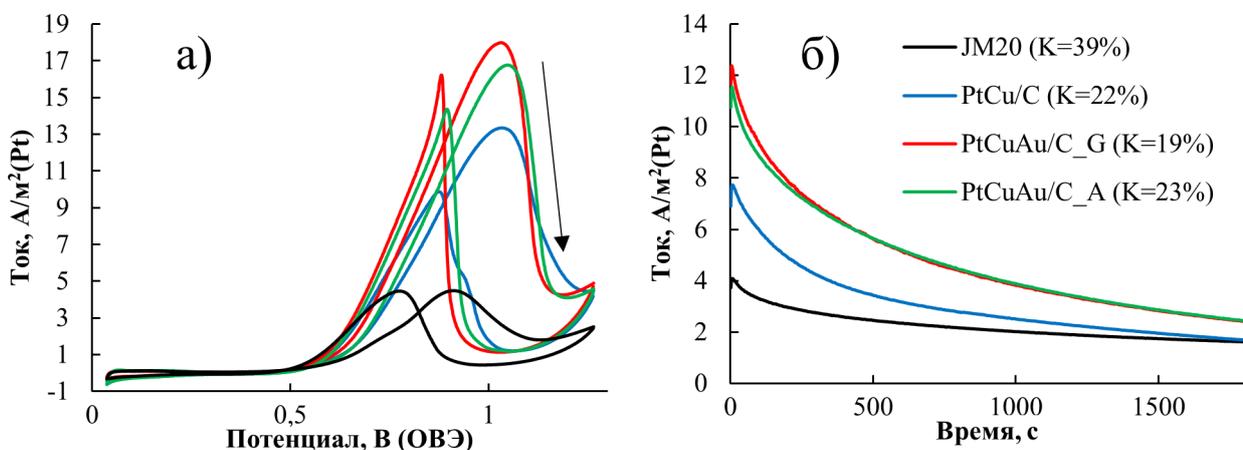


Рис. 5. (а) – ЦВА и (б) – хроноамперограммы полученных катализаторов после стандартизации. Электролит 0.1 М HClO₄ + 0.5 М CH₃OH, насыщенный Ag при атмосферном давлении

активность в РОМ как в расчете на массу платины в катализаторе, так и в расчете на величину ЭХАП (табл. 2). При этом для PtCuAu/C_G катализатора наблюдается максимальный удельный ток и количество электричества, затраченное на окисление метанола на прямом ходу развертки потенциала, среди исследуемых материалов. По результатам хроноамперометрических измерений при потенциале $E = 0.87$ В (рис. 5б, табл. 2), катализаторы PtCuAu/C_G и PtCuAu/C_A демонстрируют как наибольшую величину начального, так и конечного удельного тока, зарегистрированного после 30 минут выдержки при постоянном потенциале, по сравнению с PtCu/C и Pt/C материалами. В то же время для PtCu/C и обоих PtCuAu/C катализаторов характерно большее относительное падение токов со временем (рис. 5б), что отражается на значении коэффициента K (рис. 5б, 6б). Коэффициент долгосрочного отравления СО (δ) учитывает спад тока во времени и будет иметь наименьшее значение для тех катализаторов, у которых разница начального и конечного тока близки между собой. Действительно, коэффициент отравления СО имеет наименьшее значение для коммерческого Pt/C материала. По всей видимости наименьшее значение коэффициента для Pt/C образца связано с тем, что уже после 500 секунд эксперимента величина тока выходит на практически постоянное значение, что указывает на высокую толерантность катализатора к промежуточным продуктам окисления метанола. Ускоренное стресс-тестирование PtCu/C и PtCuAu/C катализаторов в трехэлектродной ячейке приводит к тому, что наибольшая величина тока в расчете на массу платины после 30 минут эксперимента наблюдается для Pt/C катализатора (табл. 2). Таким образом, легирование платины атомами меди и золота приводит к увеличению каталитической активности в реакции окисления метанола, но в то же время к снижению толерантности материалов к отравлению промежуточными продуктами.

Изучение стабильности катализаторов в ускоренном стресс-тестировании показало, что би- и триметаллические катализаторы деградируют меньше, чем коммерческий Pt/C аналог. Это хорошо видно при сравнении значений ЭХАП после завершения испытаний (табл. 3). Так для PtCuAu/C_G наблюдалось снижение ЭХАП на 18 %, для PtCuAu/C_A на 38 %, а для PtCu/C на 33 %. В то же время для коммерческого Pt/C (JM20) катализатора снижение ЭХАП составило – 78 %. Еще более важным является тот факт, что после завершения стресс-тестирования как массовая, так и удельная активность в РОМ оказалось наибольшей для PtCuAu/C_G катализатора (рис. 6а, табл. 3). Этот же катализатор – PtCuAu_G продемонстрировал наибольшую толерантность к продуктам превращения метанола (рис. 6б, табл. 3). Также следует отметить тенденцию к уменьшению коэффициента отравления, которая наблюдается для би- и триметаллических материалов после стресс-тестирования.

4. Заключение

По результатам оценки каталитической активности, стабильности и толерантности к промежуточным продуктам окисления метанола полученных катализаторов методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии установлено, что несмотря на меньшие значения ЭХАП по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом, би- и триметаллические катализаторы обладают наибольшей активностью в РОМ.

Учтано, что небольшая добавка золота позволяет повысить активность в РОМ исходного PtCu/C катализатора. Толерантность к промежуточным продуктам окисления метанола для полученных катализаторов оказалась ниже, чем у Pt/C материала, что может быть связано с наименьшими значениями ЭХАП. При меньшей величине ЭХАП материала одинаковое количество метанола окисляется на меньшей площади поверхности и, в расчете на единицу площади

Таблица 3. Характеристики катализаторов в РОМ после стресс-тестирования

Материал	Количество электричества $Q_{\text{СНЗОН}}$, Кл/г(Pt)·10 ⁵	ЭХАП $H_{\text{ад}}/H_{\text{дес}}$, м ² /г(Pt)	Ток в максимуме прямого пика I_{max} , А/г(Pt)	Ток на хроноамперограммах А/г(Pt)		Коэффициент отравления СО δ , %/с
				$I_{\text{нач}}$	$I_{\text{конеч}}$	
PtCu/C	21	19 ± 2	235	216	11	0.0333
PtCuAu/C_G	37	26 ± 3	370	284	71	0.0394
PtCuAu/C_A	19	19 ± 3	216	207	14	0.0353
JM20	4	17 ± 8	50	86	3	0.0499

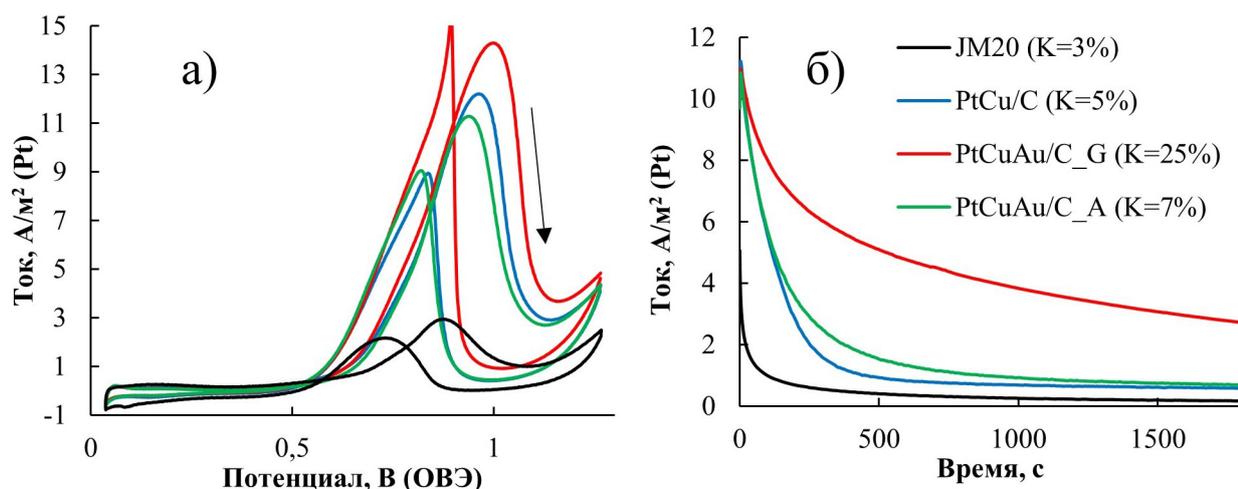


Рис. 6. (а) – ЦВА и (б) – хроноамперограммы катализаторов после стресс-тестирования в электрохимической ячейке. Электролит $0.1 \text{ M HClO}_4 + 0.5 \text{ M CH}_3\text{OH}$, насыщенный Ag при атмосферном давлении

поверхности, количество окисленного метанола больше. Это приводит к большему отравлению поверхности, по сравнению с материалами с большей величиной ЭХАП. Однако после завершения стресс-тестирования, активность и толерантность для полученных триметаллических катализаторов оказалась на порядок выше, чем для Pt/C JM20 материала. При этом среди исследуемых катализаторов наибольшую активность и толерантность в РОМ после стресс-тестирования демонстрирует PtCuAu/C_G катализатор, в 7.5 раз больше, чем Pt/C JM20 материал. Триметаллические PtCuAu/C_A и PtCuAu/C_G катализаторы, полученные различными методами синтеза, демонстрируют сопоставимую активность в РОМ, однако после стресс-тестирования материал PtCuAu/C_G значительно превосходит по активности PtCuAu/C_A катализатор. Данный факт может быть связан с большим размером триметаллических наночастиц для PtCuAu/C_G, по сравнению с PtCuAu/C_A, что и обеспечивает большую стабильность данного материала по результатам стресс-тестирования. Так в работе [14] PtCuAu/C материал проявляет активность в 4.5 раза больше, чем коммерческий Pt/C. Таким образом, триметаллические катализаторы представляют интерес для дальнейшего изучения и испытания в МЭБах. Немаловажный вопрос, который необходимо решить для проведения испытаний – предотвращение растворения меди в процессе работы МЭБа. Одним из путей решения данной проблемы, наряду с замещением атомов меди на золото, может быть предобработка полученных катализаторов в кислотах.

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. Alias M. S., Kamarudin S. K., Zainoodin A. M., Masdar M. S. Active direct methanol fuel cell: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(38): 19620–19641. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.202>
2. Gwak G., Kim D., Lee S., Ju H. Luo Y., Zhao J. Studies of the methanol crossover and cell performance behaviors of high temperature-direct methanol fuel cells (HT-DMFCs). *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43(30): 13999–14011. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.029>
3. Hamnett A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. *Catalysis Today*. 1997;38(4): 445–457. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00054-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00054-0)
4. Wu M., Wu X., Zhang L., Abdelhafiz A., Chang I., Qu C., Jiang Y., Zeng J., Alamgir F. Cu@Pt catalysts prepared by galvanic replacement of polyhedral copper nanoparticles for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2019;306: 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.111>
5. Qian J., Wei W., Huang X., Tao Y., Chen K., Tang X. A study of different polyphosphazene-coated carbon nanotubes as a Pt–Co catalyst support for methanol oxidation fuel cell. *Journal of Power Sources*.

- 2012;210: 345–349. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.012>
6. Fang B., Liu Z., Bao Y., Feng L. Unstable Ni leaching in MOF-derived PtNi-C catalyst with improved performance for alcohols fuel electro-oxidation. *Chinese Chemical Letters*. 2020;31(9): 2259–2262. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.02.045>
7. Mansor M., Timmiati S, Lim K, Wong W, Kamarudin S. K., Kamarudin N. H. N. Recent progress of anode catalysts and their support materials for methanol electrooxidation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44: 14744–69. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.100>
8. An X.-S., Fan Y.-J., Chen D.-J., Wang Q., Zhou Z.-Y., Sun S.-G. Enhanced activity of rare earth doped PtRu/C catalysts for methanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*. 2011;56(24): 8912–8918. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.106>
9. Sulaiman J, Zhu S, Xing Z, Chang Q, Shao M. Pt-Ni octahedra as electrocatalysts for ethanol electro-oxidation reaction. *ACS Catalysis*. 2017;7: 5134–5141. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.7b01435>
10. Page T, Johnson R, Hormes J, Noding S, Ramababu B. A study of methanol electro-oxidation reactions in carbon membrane electrodes and structural properties of Pt alloy electrocatalysts by EXAFS. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2000;485: 34–41. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00090-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00090-5)
11. Baronia R, Goel J, Tiwari S, Singh P. Efficient electro-oxidation of methanol using PtCo nanocatalysts supported reduced graphene oxide matrix as anode for DMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42: 10238–10247. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.011>
12. Markovic N, Gasteiger H, Ross P, Jiang X, Villegas I., Weaver M.J. Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt–Ru alloy surfaces. *Electrochimica Acta*. 1995;40: 91–8. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00241-R](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00241-R)
13. Wang X., Zhang L., Wang F., Yu J., Zhu H. Nickel-introduced structurally ordered PtCuNi/C as high performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2020;30(6): 905–911. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.10.017>
14. Wang X., Zhang L., Gong H., Zhu Y., Zhao H., Fu Y. Dealloyed PtAuCu electrocatalyst to improve the activity and stability towards both oxygen reduction and methanol oxidation reactions. *Electrochimica Acta*. 2016;212: 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.028>
15. Sarkar A., Murugan A. V., Manthiram A. Rapid microwave-assisted solvothermal synthesis of methanol tolerant Pt-Pd-Co nanoalloy electrocatalysts. *Fuel Cells*. 2010;10(3): 375–383. <https://doi.org/10.1002/fuce.200900139>
16. Srivastava R., Mani P., Hanh N., Strasser P. Efficient oxygen reduction fuel cell electrocatalysis on voltammetrically dealloyed Pt-Cu-Co nanoparticles. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2007;46(47): 8988–8991. <https://doi.org/10.1002/anie.200703331>
17. Khatib F. N., Wilberforce T., Ijaodola O., Ogungbemi E., El-Hassan Z., Durrant A., Thompson J., Olabi A.G., Material degradation of components in polymer electrolyte membrane (PEM) electrolytic cell and mitigation mechanisms: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019;111: 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.007>
18. Беленов С. В., Меньщиков В. С., Никулин А. Ю., Новиковский Н. М. PtCu/C-материалы, легированные различным количеством золота как катализаторы электровосстановления кислорода и электроокисления метанола. *Электрохимия*. 2020;56(8): 726–236. <https://doi.org/10.31857/S0424857020080022>
19. Беленов С. В., Меньщиков В. С., Невельская А. К., Резван Д. В. Влияние структуры PtCuAu-наночастиц на активность в реакции окисления метанола. *Российские нанотехнологии*. 2019;14(11-12): 49–57. <https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-11-12-49-57>
20. Алексеев А. А., Гутерман В. Е., Волочаев В. А., Беленов С. В. Влияние условий синтеза в жидкой фазе на микроструктуру и активную площадь поверхности Pt/C катализаторов. *Неорганические материалы*. 2015;51(12): 1355–1355. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15120015>
21. Guterma V. E., Belenov S. V., Pakharev A. Yu., Min M., Tabachkova N. Yu., Mikheykina E. B., Vysochina L. L., Lastovina T. A. Pt-M/C (M = Cu, Ag) electrocatalysts with an inhomogeneous distribution of metals in the nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41(3): 1609–1626. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.002>
22. Брюгеман С. А., Зехцер М. Ю., Новиковский Н. М. *Universal Roentgen Spectra (UniveRS)*. Свидетельство государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010615318 (Россия). 2010.
23. Langford J. I., Wilson A. J. C. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. *Journal of Applied Crystallography*. 1978;11: 102–103. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
24. Гутерман В. Е., Беленов С. В., Ластовина Т. А., Фокина Е. П., Пруцакова Н. В., Константинова Я. Б. Микроструктура и электрохимически активная площадь поверхности PtM/C-электрокатализаторов. *Электрохимия*. 2011;47(8): 997–4004. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16553130>

25. Groger O., Gasteiger H. A., Suchsland J. P. Review—Electromobility: Batteries or Fuel Cells? *Journal of The Electrochemical Society*. 2015;162(14): 2605–2623. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0211514jes>
26. Garsany Y., Ge J., St-Pierre J., Rocheleau R., Swider-Lyons K. Analytical procedure for accurate comparison of rotating disk electrode results for the oxygen reduction activity of Pt/C. *Journal of The Electrochemical Society*. 2014;161(5): 628–640. <http://dx.doi.org/10.1149/2.036405jes>
27. Banham D., Ye S. Current status and future development of catalyst materials and catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells: An industrial perspective. *ACS Energy Letters*. 2017;2(3): 629–638. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00644>
28. Zhang C., Zhang Y., Xiao H., Zhang J., Li L., Wang L., Bai Q., Liu M., Wang Z, Sui N. Superior catalytic performance and CO tolerance of PtCu/graphdiyne electrocatalyst toward methanol oxidation reaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021;612: 125960. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125960>
29. Menshikov V. S., Novomlincky I. N., Belenov S. V., Alekseenko A. A., Safronenko O. I., Guterma V. E. Methanol, ethanol, and formic acid oxidation on new platinum-containing catalysts. *Catalysts*. 2021;11(2): 158–176. <https://doi.org/10.3390/catal11020158>
30. Guo J. W., Zhao T. S., Prabhuram J., Chen R., Wong C. W. Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalysts for direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*. 2005;51(4): 754–763. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.056>
31. Shao Y., Yin G., Gao Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2007;171(2): 558–566. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.004>
32. Pryadchenko V. V., Srabionyan V. V., Kurzin A. A., Bulat N. V., Shemet D. B., Avakyan L. A., Belenov S. V., Volochaev V. A., Zizak I., Guterma V. E., Bugaev L. A. Bimetallic PtCu nanoparticles in PtCu/C electrocatalysts: structural and electrochemical characterization. *Applied Catalysis A: General*. 2016;525: 226–236. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.08.008>
33. Guterma V. E., Belenov S. V., Alekseenko A. A., Lin R., Tabachkova N. Y., Safronenko O. I. Activity and stability of Pt/C and Pt-Cu/C. *Electrocatalysts*. 2018;9(5): 550–562. <https://doi.org/10.1007/s12678-017-0451-1>
34. Гутерман В. Е., Беленов С. В., Алексеенко А. А., Табачкова Н. Ю., Волочаев В. А. О связи активности и стабильности нанесенных платиноуглеродных электрокатализаторов. *Электрохимия*. 2017;53(5): 602–610. <https://doi.org/10.7868/80424857017050085>
35. Zhu H., Li X., Wang F. Synthesis and characterization of Cu@Pt/C core-shell structured catalysts for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36(15) 9151–9154. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.224>
36. Wang Y., Zhou H., Sun P., Chen T. Exceptional methanol electro-oxidation activity by bimetallic concave and dendritic Pt-Cu nanocrystals catalysts. *Journal of Power Sources*. 2014;245(1): 663–670. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.015>
37. Na H., Choi H., Oh J. W., Jung Y. S., Cho Y. S. Enhanced CO oxidation and cyclic activities in three-dimensional platinum/indium tin oxide/carbon black electrocatalysts processed by cathodic arc deposition. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2019;11(28): 25179–25185. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06159>

Информация об авторах

Меньщиков Владислав Сергеевич, аспирант, м. н. с. кафедры электрохимии, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0531-2156>
men.vlad@mail.ru.

Беленов Сергей Валерьевич, к. х. н., в. н. с. кафедры электрохимии, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2980-7089>
serg1986chem@mail.ru

Никулин Алексей Юрьевич, м. н. с. кафедры электрохимии, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

chemistnik@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.08.2021; одобрена после рецензирования 07.12.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.138.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9058>**Кинетика катодного выделения водорода на дисилициде титана в сернокислом электролите**

В. В. Третьякова, В. В. Пантелеева✉, А. Б. Шеин

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

Методами поляризационных и импедансных измерений изучены кинетика и механизм реакции выделения водорода на TiSi_2 -электроде в растворах $x \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0.5 - x) \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ($x = 0.5; 0.35; 0.20; 0.05$).

Катодные поляризационные кривые TiSi_2 -электрода характеризуются тафелевским участком с наклоном 0.116–0.120 В при E от -0.30 до -0.48 В (ст.в.э.). Величина перенапряжения выделения водорода при $i = 1 \text{ A/cm}^2$ для TiSi_2 составляет 0.90–0.96 В. Кинетические параметры реакции выделения водорода на силициде близки к теоретическим для замедленной стадии переноса заряда.

На основании измерений дифференциальной емкости TiSi_2 -электрода (при $f = 10 \text{ кГц}$) в зависимости от величины катодной поляризации и кислотности электролита сделано заключение о присутствии на поверхности силицида тонкой диэлектрической пленки диоксида кремния ($\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$), которая не восстанавливается при невысоких катодных поляризациях.

Спектры импеданса TiSi_2 -электрода при потенциалах тафелевской области представляют собой емкостные полуокружности со смещенным центром. Спектры импеданса описываются эквивалентной электрической схемой, фарадеевский импеданс которой состоит из последовательно соединенных сопротивления переноса заряда R_1 и параллельной R_2C_2 -цепочки, отвечающей адсорбции атомарного водорода на поверхности электрода; импеданс двойнослойной емкости моделируется элементом постоянной фазы CPE_1 . Критерий χ^2 для схемы составляет $(1.3-3.7) \cdot 10^{-4}$ (при использовании data modulus weighting); сумма квадратичных отклонений равна $(1.5-4.1) \cdot 10^{-2}$; ошибка определения значений параметров схемы не превышает 10 %.

Экспериментальные значения наклонов $\lg R_1, E$ -, $\lg R_2, E$ - и $\lg C_2, E$ -зависимостей близки к теоретическим значениям наклонов для механизма разряд – электрохимическая десорбция, в котором обе стадии необратимы и коэффициенты переноса стадий не равны, при выполнении изотермы Ленгмюра для адсорбированного атомарного водорода. Одновременно с реакцией выделения водорода протекает реакция абсорбции водорода с кинетическим контролем.

Ключевые слова: дисилицид титана TiSi_2 , реакция выделения водорода, сернокислый электролит, импеданс

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

Для цитирования: Третьякова В. В., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Кинетика катодного выделения водорода на дисилициде титана в сернокислом электролите. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 88–94. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9058>

For citation: Tretyakova V. V., Panteleeva V. V., Shein A. B. The kinetics of cathodic hydrogen evolution on titanium disilicide in a sulphuric acid solution. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 88–94. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9058>

✉ Пантелеева Виктория Вячеславовна, e-mail: vikpant@mail.ru

© Третьякова В. В., Пантелеева В. В., Шеин А. Б., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Реакция выделения водорода (р.в.в.) относится к электрокаталитическим процессам, скорость которых в значительной степени зависит от природы, структуры материала электрода, состояния его поверхности. В связи с этим в качестве катализаторов р.в.в. исследовались металлы, сплавы, интерметаллические и металлоподобные (карбиды, силициды, германиды, нитриды, халькогениды, композиционные материалы на их основе) соединения [1–16].

Кинетические закономерности р.в.в. на силицидах переходных металлов являются малоизученными. Исследование р.в.в. на силицидах переходных металлов показало [1–4, 7–9, 10, 13–15], что силициды в зависимости от природы и концентрации металла и кремния в соединении, рН и состава среды могут характеризоваться меньшим или большим по сравнению с соответствующими чистыми металлами перенапряжением выделения водорода; отмечено [1, 2, 13] влияние тонкой оксидной пленки диоксида кремния на кинетику выделения водорода на силицидах в кислых средах при невысоких катодных поляризациях.

Целью настоящей работы является установление кинетики и механизма реакции выделения водорода на дисилициде титана (TiSi_2) в растворах серной кислоты различной концентрации, определение электрохимической активности TiSi_2 в р.в.в.

2. Экспериментальная часть

Материалом для исследования служил дисилицид титана (TiSi_2), который был получен методом Бриджмена.

Электрохимические измерения проведены при температуре 25 °С в условиях естественной аэрации в перемешиваемых растворах 0.5 М H_2SO_4 ; 0.35 М H_2SO_4 + 0.15 М Na_2SO_4 ; 0.20 М H_2SO_4 + 0.30 М Na_2SO_4 ; 0.05 М H_2SO_4 + 0.45 М Na_2SO_4 . Для приготовления растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18.2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore (Франция), и реактивы H_2SO_4 , Na_2SO_4 квалификации «х.ч.». Измерения проведены с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280С фирмы Solartron Analytical (Великобритания) в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным

и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорид-серебряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. После погружения в раствор электрод подвергали катодной поляризации при плотности тока 0.5 мА/см² в течение 10 мин, затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения, далее регистрировали спектры импеданса. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного значения тока, после чего начинали измерения импеданса при данном E и более низких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений i для данного значения E строили катодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот f ($\omega/2\pi$) – от 20 кГц до 0.02 Гц, амплитуда переменного сигнала 5–10 мВ.

3. Результаты и их обсуждение

Катодные потенциостатические кривые TiSi_2 -электрода в растворах серной кислоты приведены на рис. 1. На катодных кривых силицида в области потенциалов от –0.30 до –0.48 В отмечается наличие линейного участка с наклоном 0.116–0.120 В; при понижении кислотности электролита диапазон потенциалов регистрации линейной зависимости E от $\lg i$ уменьшается (табл. 1). В области $E < -0.48$ В отмечается повышение наклона с ростом катодной поляризации. Величина перенапряжения выделения водорода при $i = 1$ А/см² для TiSi_2 составляет 0.90–0.96 В, то есть дисилицид титана в сернокислом электролите относится к материалам с высоким перенапряжением выделения водорода и, таким образом, не обладает высокой электрохимической активностью в р.в.в.

Кинетические параметры реакции выделения водорода на TiSi_2 -электроде при потенциалах линейной зависимости E от $\lg i$ на поляризационных кривых близки к теоретическим для замедленной стадии переноса заряда (табл. 1) [17].

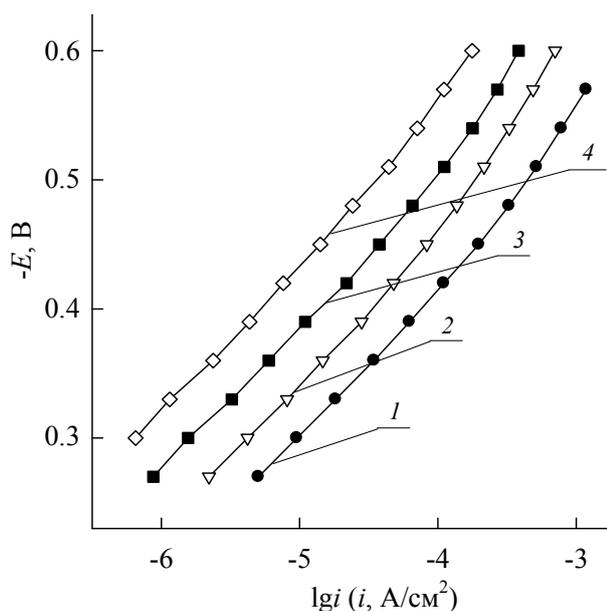


Рис. 1. Катодные потенциостатические кривые TiSi_2 -электрода в растворах: 1 – 0.5 М H_2SO_4 ; 2 – 0.35 М H_2SO_4 + 0.15 М Na_2SO_4 ; 3 – 0.20 М H_2SO_4 + 0.30 М Na_2SO_4 ; 4 – 0.05 М H_2SO_4 + 0.45 М Na_2SO_4

Дифференциальная емкость TiSi_2 -электрода при частоте переменного тока $f = 10$ кГц в исследованной области составляет $\sim 10\text{--}22$ мкФ/см², при потенциалах линейного участка на катодных кривых проходит через слабо выраженный максимум и уменьшается при снижении кислотности среды (рис. 2). Дифференциальную емкость определяли из значений мнимой составляющей импеданса Z'' :

$$C = -\frac{1}{\omega Z''},$$

где ω – круговая частота переменного тока ($\omega = 2\pi f$).

В соответствии с [18] дисилицид титана при комнатной температуре относится к металлическим проводникам и характеризуется удельным сопротивлением, не превышающим значений 20 мкОм·см. Соответственно, понижен-

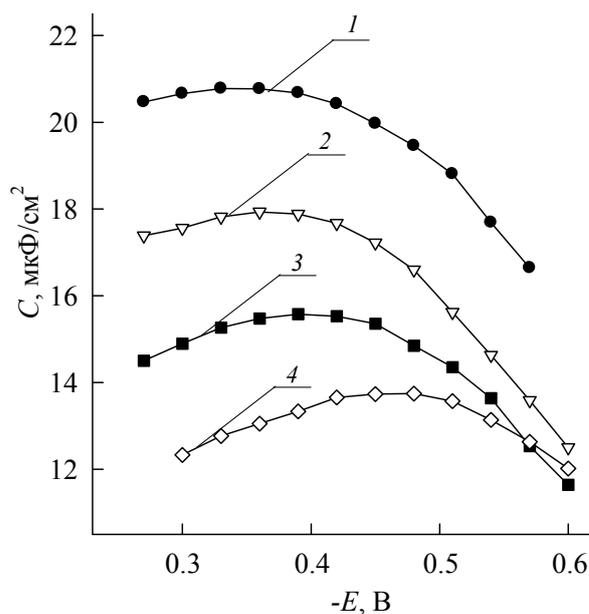


Рис. 2. Зависимость дифференциальной емкости TiSi_2 -электрода от потенциала при частоте 10 кГц в растворах: 1 – 0.5 М H_2SO_4 ; 2 – 0.35 М H_2SO_4 + 0.15 М Na_2SO_4 ; 3 – 0.20 М H_2SO_4 + 0.30 М Na_2SO_4 ; 4 – 0.05 М H_2SO_4 + 0.45 М Na_2SO_4

ные значения дифференциальной емкости TiSi_2 -электрода по сравнению со значениями емкости, характерными для твердых металлических электродов в водных растворах электролитов ($\sim 20\text{--}40$ мкФ/см²), не могут быть связаны с характером проводимости и низкой концентрацией носителей заряда в силициде.

Низкие значения емкости силицида, по-видимому, обусловлены присутствием на его поверхности тонкой диэлектрической пленки диоксида кремния ($\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, $E^0 = -0.86$ В [19]). Оксидная пленка формируется на силициде уже при потенциале коррозии и не подвергается восстановлению во время катодной поляризации. Авторами [1, 2] также показано, что SiO_2 является устойчивым в кислых средах при невысоких катодных поляризациях.

Таблица 1. Кинетические параметры реакции выделения водорода на TiSi_2 -электроде в растворах серной кислоты

Раствор	$-E, \text{ В}$	$-\left(\frac{\partial E}{\partial \lg i}\right)_{c_{\text{H}^+}}, \text{ В}$	$-\eta, \text{ В}$ при $i = 1 \text{ А/см}^2$	$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_{\text{H}^+}}\right)_E$	$-\left(\frac{\partial E}{\partial \lg c_{\text{H}^+}}\right)_i, \text{ В}$
0.5 М H_2SO_4	0.30–0.48	0.120 ± 0.003	0.90 ± 0.02	1.01 ± 0.04	0.123 ± 0.005
0.35 М H_2SO_4 + 0.15 М Na_2SO_4	0.30–0.48	0.119 ± 0.003	0.92 ± 0.02		
0.20 М H_2SO_4 + 0.30 М Na_2SO_4	0.33–0.48	0.116 ± 0.004	0.94 ± 0.04		
0.05 М H_2SO_4 + 0.45 М Na_2SO_4	0.36–0.48	0.117 ± 0.003	0.96 ± 0.03		

Снижение дифференциальной емкости с уменьшением кислотности электролита (рис. 2) может быть обусловлено меньшей скоростью химического растворения SiO_2 в растворах с меньшей кислотностью. Согласно [20] скорость химического растворения различных форм диоксида кремния (кварц, аморфный оксид) минимальна при pH ~ (2-3) и возрастает при отклонении в обе стороны от этого значения. Величины pH исследованных электролитов составляют 0.4-1.8 и, таким образом, соответствуют нисходящей ветви кривой зависимости скорости растворения SiO_2 от pH раствора.

Введение в раствор 0.5 M H_2SO_4 фторида натрия (0.005 M), вызывающего растворение диоксида кремния [20], приводит к увеличению дифференциальной емкости силицида в ~1.3–2.1 раза. Более высокие значения дифференциальной емкости силицида в присутствии фторида подтверждают предположение о том, что низкие значения емкости TiSi_2 в кислом бесфторидном растворе обусловлены присутствием на его поверхности тонкой оксидной пленки.

Спектры импеданса TiSi_2 -электрода в исследованных растворах представляют собой емкостные полуокружности со смещенным центром (рис. 3), которым на графике зависимости фазового угла ϕ от логарифма частоты перемен-

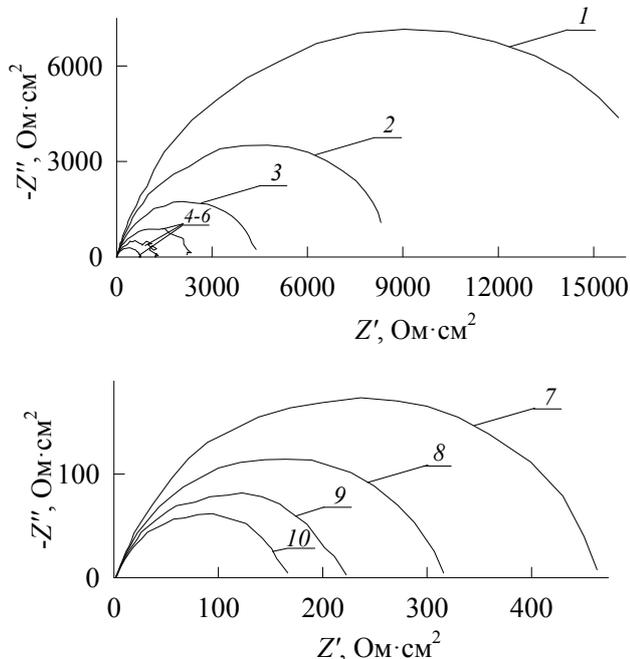


Рис. 3. Спектры импеданса TiSi_2 -электрода в 0.20 M H_2SO_4 + 0.30 M Na_2SO_4 при E , В: 1 – -0.33; 2 – -0.36; 3 – -0.39; 4 – -0.42; 5 – -0.45; 6 – -0.48; 7 – -0.51; 8 – -0.54; 9 – -0.57; 10 – -0.60

ного тока f соответствуют несимметричные максимумы. Величина $|Z|$ электрода во всех растворах изменяется в соответствии с ходом поляризационных кривых (рис. 1).

Для моделирования р.в.в. на TiSi_2 -электроде при потенциалах линейной зависимости E от $\lg i$ на катодных поляризационных кривых в исследованных растворах использована эквивалентная электрическая схема, представленная на рис. 4. В этой схеме: R_s – сопротивление электролита, R_1 – сопротивление переноса заряда, сопротивление R_2 и емкость C_2 описывают адсорбцию атомарного водорода на поверхности электрода, элемент CPE_1 моделирует двойно-слойную емкость на неоднородной поверхности твердого электрода.

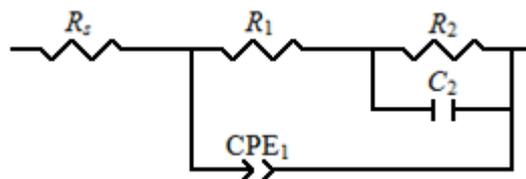


Рис. 4. Эквивалентная электрическая схема для TiSi_2 -электрода в растворах серной кислоты в области потенциалов выделения водорода

Импеданс элемента постоянной фазы равен:

$$Z_{\text{CPE}} = Q^{-1}(j\omega)^{-p}.$$

В этом соотношении при $p = 1 - \gamma$ элемент постоянной фазы представляет неидеальную емкость; γ – величина, значительно меньше 1 (типично $\gamma < 0.2$) [21].

Применение нелинейного метода наименьших квадратов (программа ZView2) показало, что эквивалентная схема на рис. 4 удовлетворительно описывает экспериментальные спектры импеданса TiSi_2 -электрода, полученные при E от -0.30 до -0.48 В. Критерий χ^2 , вычисленный в ZView2 для этой схемы, составляет $(1.3-3.7) \cdot 10^{-4}$; сумма квадратичных отклонений равна $(1.5-4.1) \cdot 10^{-2}$; ошибка определения значений параметров схемы не превышает 5 % и только для величины R_1 достигает 10 %. Последнее, по-видимому, связано со сложностью определения малых значений R_1 на фоне больших значений R_2 . Значения параметров эквивалентной схемы для раствора 0.20 M H_2SO_4 + 0.30 M Na_2SO_4 приведены в табл. 2.

Результаты определения численных значений параметров R_1, R_2, C_2 эквивалентной схемы на рис. 4 для TiSi_2 -электрода в исследованных

растворах проанализированы в зависимости от потенциала в полулогарифмических координатах (рис. 5, табл. 3). В области потенциалов от -0.30 до -0.48 В $\lg X, E$ -зависимости, где $X = R_1, R_2, C_2$, линейны, что свидетельствует о выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра для адсорбированного атомарного водорода [22]. Экспериментальные значения наклонов $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{H^+}}$ близки к теоретическим значениям наклонов для механизма разряд – электрохимическая десорбция, в котором обе стадии необратимы и коэффициенты переноса стадий не равны [22].

Пониженные значения производных $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{H^+}}$ согласно [23] могут быть связаны с тем, что одновременно с реакцией выделения водорода протекает реакция абсорбции атомарного водорода материалом электрода. Отсутствие дополнительной временной константы, характеризующей абсорбцию водорода, на спектрах импеданса $TiSi_2$ -электрода (рис. 3) при потенциалах линейной зависимости E от $\lg i$ на поляризационных кривых свидетельствует о том, что скорость-определяющим процессом при абсорбции водорода, по-видимому, является переход водорода из адсорбированного состояния в абсорбированное. В этом случае сопротивление R_2 в эквивалентной схеме на рис. 4 выражается через адсорбционное сопротивление R_{ads} и сопротивление абсорбции R_{abs} : $R_2 = \frac{R_{ads} R_{abs}}{R_{ads} + R_{abs}}$.

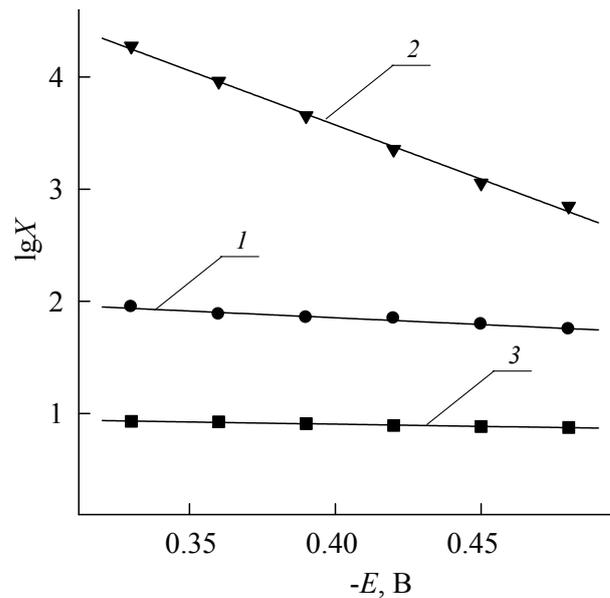


Рис. 5. Зависимости $\lg X$ (X : 1 – R_1 , 2 – R_2 , 3 – C_2) от потенциала $TiSi_2$ -электрода в растворе 0.20 М H_2SO_4 + 0.30 М Na_2SO_4 . Единицы измерения: R_1 и R_2 – в Ом·см², C_2 – в мкФ/см²

4. Заключение

Установлено, что реакция выделения водорода на дисилициде титана в сернокислом электролите протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция, обе стадии необратимы, коэффициенты переноса стадий не равны; для адсорбированного атомарного водорода вы-

Таблица 2. Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 4 для $TiSi_2$ -электрода в растворе 0.20 М H_2SO_4 + 0.30 М Na_2SO_4

-E, В	R_1 , Ом·см ²	R_2 , Ом·см ²	$C_2 \cdot 10^6$, Ф·см ⁻²	$Q_1 \cdot 10^4$, Ф·см ⁻² ·с ^(p1-1)	p_1
0.33	89.2	18818	8.51	1.39	0.817
0.36	76.4	9145	8.43	1.50	0.821
0.39	71.7	4507	8.11	1.59	0.803
0.42	70.4	2263	7.83	1.66	0.798
0.45	62.4	1134	7.65	1.65	0.795
0.48	56.5	704.2	7.53	1.66	0.792

Таблица 3. Величины наклонов $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{H^+}}$ ($X = R_1, R_2, C_2$) для $TiSi_2$ -электрода в растворах серной кислоты

Раствор	-E, В	$\left(\frac{\partial \lg R_1}{\partial E}\right)_{c_{H^+}}$, В ⁻¹	$\left(\frac{\partial \lg R_2}{\partial E}\right)_{c_{H^+}}$, В ⁻¹	$\left(\frac{\partial \lg C_2}{\partial E}\right)_{c_{H^+}}$, В ⁻¹
0.5 М H_2SO_4	0.30–0.48	0.9±0.5	9.1±0.5	0.35±0.03
0.35 М H_2SO_4 + 0.15 М Na_2SO_4	0.33–0.48	1.5±0.2	8.3±0.4	0.23±0.05
0.20 М H_2SO_4 + 0.30 М Na_2SO_4	0.33–0.48	1.2±0.3	9.4±0.6	0.37±0.03
0.05 М H_2SO_4 + 0.45 М Na_2SO_4	0.36–0.48	1.4±0.2	8.8±0.3	0.25±0.04

полняется изотерма адсорбции Ленгмюра. Сделано предположение об осложнении р.в.в. реакцией абсорбции водорода материалом электрода, протекающей с кинетическим контролем (во всем исследованном диапазоне потенциалов). Обнаружено, что дисилицид титана в сернокислом электролите относится к материалам с высоким перенапряжением выделения водорода и не обладает высокой электрохимической активностью в р.в.в. Отмечено присутствие на поверхности электрода при невысоких катодных поляризациях тонкой оксидной пленки.

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. Shamsul Huq A. K. M., Rosenberg A. J. J. Electrochemical behavior of nickel compounds: I. The hydrogen evolution reaction on NiSi, NiAs, NiSb, NiS, NiTe₂, and their constituent elements. *Journal of The Electrochemical Society*. 1964;111(3): 270–278. <https://doi.org/10.1149/1.2426107>
2. Vijh A. K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1990;15(11): 789–794. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(90\)90014-P](https://doi.org/10.1016/0360-3199(90)90014-P)
3. Vijh A. K., Belanger G., Jacques R. Electrolysis of water on silicides of some transition metals in alkaline solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1992;15(7): 479–483. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90146-N](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90146-N)
4. Wirth S., Harnisch F., Weinmann M., Schröder U. Comparative study of IVB–VIB transition metal compound electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;126: 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.023>
5. Shein A. B., Kichigin V. I., Konyk M., Romaka L., Stadnyk Yu. Study of the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on CeMe₂Ge₂ electrodes (Me = Fe, Co, Ni). *Chemistry of Metals and Alloys*. 2013;6(3-4): 113–120. <https://doi.org/10.30970/cma6.0245>
6. Meyer S., Nikiforov A. V., Petrushina I. M., Kohler K., Christensen E., Jensen J. O., Bjerrum N. J. Transition metal carbides (WC, Mo₂C, TaC, NbC) as potential electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) at medium temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40(7): 2905–2911. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.076>
7. Safizadeh F., Ghali E., Houlachi G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40(1);256–274. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.109>
8. Kichigin V. I., Shein A. B. Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2015;164: 260–266. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.198>
9. Sapountzi F. M., Gracia J. M., Weststrate C. J., Fredriksson H. O. A., Niemantsverdriet J. W. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017;58: 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.09.001>
10. Eftekhari A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(16): 11053–11077. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.125>
11. Kichigin V. I., Shein A. B. An electrochemical study of the hydrogen evolution reaction at YNi₂Ge₂ and LaNi₂Ge₂ electrodes in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018;830–831: 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.029>
12. Karfa P., Majhi K. C., Madhuri R. Group IV transition metal based phospho-chalcogenides@MoTe₂ for electrochemical hydrogen evolution reaction over wide range of pH. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(45): 24628–24641. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.192>
13. Пантелеева В. В., Воинов И. С., Полковников И. С., Шеин А. Б. Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде марганца в сернокислом электролите. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(3): 432–440. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1153>
14. Кузьминых М. М., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Катодное выделение водорода на дисилициде железа. I. Щелочная среда. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2019;62(1): 38–45. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196201.5745>
15. Кузьминых М. М., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Катодное выделение водорода на дисилициде железа. II. Кислая среда. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2019;62(2): 59–64. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196202.5750>
16. Theerthagiri J., Lee S. J., Murthy A. P., Madhavan J., Choi M. Y. Fundamental aspects and recent advances in transition metal nitrides as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2020;24(1):

100805-100827. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2020.100805>

17. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. *Теоретическая электрохимия*. Ленинград: Химия; 1981. 424 с.

18. Мьюрарка М. *Силициды для СБИС*. М.: Мир; 1986. 176 с.

19. Сухотин А. М. *Справочник по электрохимии*. Ленинград: Химия; 1981. 488 с.

20. Zhang X. G. *Electrochemistry of silicon and its oxide*. Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2001. 510 p.

21. Orazem M. E., Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley and Sons, Hoboken; 2008. 533 p.

22. Kichigin V. I., Shein A. B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2014;138: 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.114>

23. Kichigin V. I., Shein A. B. Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*. 2016;201: 233-239. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.194>

Информация об авторах

Третьякова Валерия Витальевна, магистрант кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7629-9307>
lera.karaxina@yandex.ru

Пантелеева Виктория Вячеславовна, к. х. н., доцент кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1506-6665>
vikpant@mail.ru

Шейн Анатолий Борисович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>
ashein@psu.ru

Поступила в редакцию 18.08.2021; одобрена после рецензирования 10.09.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 621.315.592; 538.975

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9059>

Влияние сорбции паров этанола на фазовый переход полупроводник – металл в порошковом диоксиде ванадия

Е. А. Тутов¹, Е. В. Алексеева¹, А. М. Самойлов², О. Я. Березина^{3✉}, П. П. Борисков^{3✉}

¹Воронежский государственный технический университет,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

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

³Петрозаводский государственный университет,
пр. Ленина 33, Петрозаводск 185910, Российская Федерация

Аннотация

Изучено влияние паров этанола на параметры перехода полупроводник – металл в порошковом поликристаллическом диоксиде ванадия стабильной моноклинной фазы α -VO₂, синтезированном восстановлением пентаоксида ванадия щавелевой кислотой при нагреве на воздухе. Электрическое сопротивление образцов на постоянном токе изучали в интервале температур от комнатной до 100 °С в трубчатом нагревателе в создаваемом микрокомпрессором потоке воздуха с насыщенными парами этилового спирта. Установлено, что в присутствии паров этанола петля гистерезиса смещается в область более высоких температур на десять градусов, и ее охлаждающая ветвь (соответствующая переходу диоксида ванадия из металлической фазы в полупроводниковую) становится ступенчатой.

Ключевые слова: диоксид ванадия, фазовый переход полупроводник – металл, пары этанола, сорбция

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

Для цитирования: Тутов Е. А., Алексеева Е. В., Самойлов А. М., Березина О. Я., Борисков П. П. Влияние сорбции паров этанола на фазовый переход полупроводник – металл в порошковом диоксиде ванадия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 95–100. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9059>

For citation: Tutov E. A., Alekseeva E. V., Samoylov A. M., Berezina O. Ya., Boriskov P. P. Effect of ethanol vapour sorption on the semiconductor-metal phase transition in powdered vanadium dioxide. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24 (1): 95–100. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9059>

✉ Борисков Петр Петрович, e-mail: boriskov@petsru.ru; Березина Ольга Яковлевна, e-mail: berezina@petsru.ru.

© Тутов Е. А., Алексеева Е. В., Самойлов А. М., Березина О. Я., Борисков П. П., 2022



1. Введение

Исследования фазового перехода полупроводник – металл (ФППМ) в диоксиде ванадия (VO₂) ведутся с неубывающим интересом более шестидесяти лет в связи с разнообразными перспективами практического применения этого эффекта [1]. Диоксид ванадия как бинарное соединение с различными фазовыми модификациями представлен в таблице 1, а схема их преобразований показана на рисунке 1. Структуры диоксида ванадия построены из октаэдров [VO₆], которые в зависимости от условий и кинетики процессов синтеза могут быть искажены, связа-

ны ребрами и вершинами по разным кристаллографическим направлениям, образуя две стабильные (VO₂ (M₁) и VO₂ (R)) и несколько метастабильных модификаций.

Стабильная моноклинная (P2₁/c) модификация M₁ (иначе называемая α-VO₂) построена из цепочек искаженных октаэдров [VO₆], которые объединяются в трехмерную структуру с расстоянием между атомами ванадия в соседних цепочках 0.352 нм, а внутри цепочки – 0.265 нм. При температуре выше 68 °С (температуры ФППМ) устраняется перекос кристаллической структуры, когда разрываются локализованные связи

Таблица 1. Параметры решетки диоксида ванадия различных модификаций

Модификации VO ₂	Кристаллическая структура (пространственная группа)	Параметры решетки			
		a (Å)	a (Å)	a (Å)	β (°)
VO ₂ (M ₁)	Monoclinic (P2 ₁ /c)	5.7513	4.5259	5.3836	122.618
VO ₂ (R)	Tetragonal (P4 ₂ /mnm)	4.55	4.55	2.86	-
VO ₂ (B)	Monoclinic (C2/m)	12.03	3.69	7.68	106.6
VO ₂ (A _L)	Tetragonal (P4/ncc)	8.43	8.43	7.68	-
VO ₂ (A _H)	Tetragonal (I4/m)	8.476	8.476	3.824	-
VO ₂ (M ₂)	Monoclinic (C2/m)	9.07	5.80	4.53	91.9
VO ₂ (C)	Monoclinic (I4/mmm)	5.743	4.517	5.375	121.61

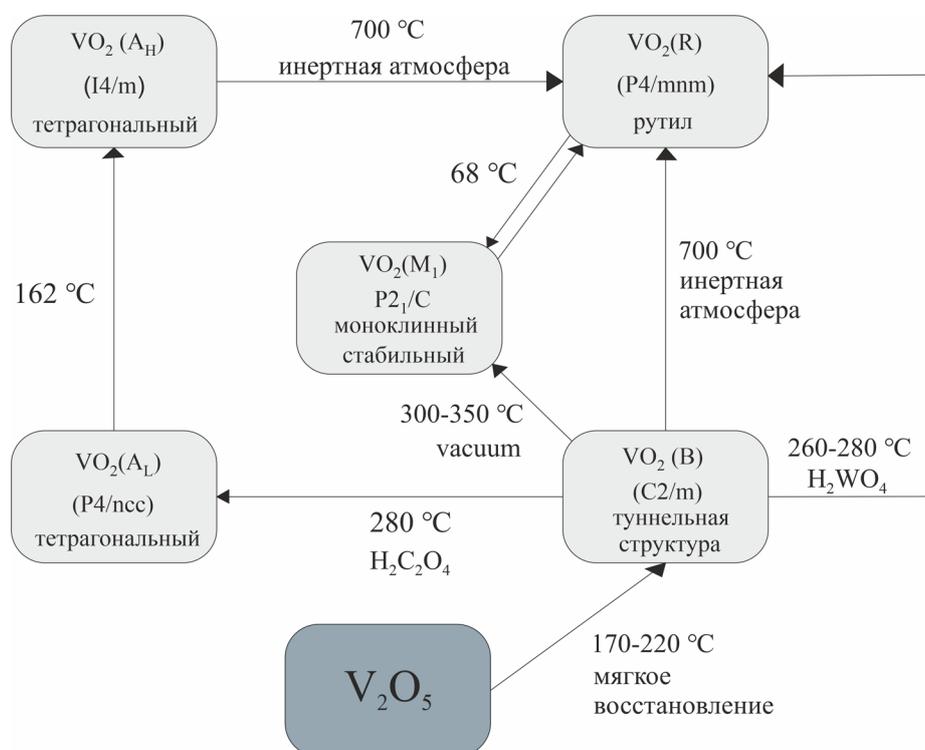


Рис. 1. Технологическая схема превращений фазовых модификаций диоксида ванадия (см. обсуждение в тексте)

V-V внутри цепочки, и ранее спаренные электроны высвобождаются. В результате структура трансформируется из моноклинной в тетрагональную (R) ($P4_2/mnm$) рутилового типа, в которой электрическая проводимость, магнитная восприимчивость и поглощение света резко возрастают [2]. Это позволяет использовать модификацию M_1 в качестве материала для создания электрических и оптических переключателей, ИК-чувствительных окон, термодатчиков и термохромных индикаторов.

VO_2 (R) получают нагреванием VO_2 (B) в инертной атмосфере [3]. Модификация рутила (R) может быть получена также непосредственно гидротермальным способом, который аналогичен синтезу VO_2 (B), но осуществляется при более высокой температуре (260–280 °C) с добавлением вольфрамовой кислоты (1 %) [4, 5].

Структурная особенность метастабильной моноклинной модификации VO_2 (B) (C2/m) – наличие каналов (туннелей), образованных цепочками искаженных октаэдров [VO_6]. Эта модификация является важным перспективным материалом для катодов литий-ионных аккумуляторов, так как катионы лития могут обратимо внедряться в туннельную структуру VO_2 (B) [6]. VO_2 (B) получается в гидротермальных условиях при температуре около 170–220 °C [4, 7] воздействием на V_2O_5 мягким восстановителем. При нагревании в вакууме до 300–350 °C VO_2 (B) превращается в VO_2 (M_1), а при 700 °C в инертной атмосфере переходит в термохромную модификацию VO_2 (R) [3].

Метастабильный VO_2 (A) существует в виде двух модификаций. Низкотемпературная форма (A_L , $P4/ncc$) при нагревании до 162 °C переходит в высокотемпературную форму (A_H , $I4/m$). Обе фазы имеют похожую структуру кислородного каркаса в октаэдре [VO_6], но различаются расположением атомов ванадия внутри координационного полиэдра. Резкое изменение оптических свойств VO_2 (A) при фазовом переходе $A_L \leftrightarrow A_H$ делает его многообещающим материалом для использования в оптических переключателях. VO_2 (A_L) может быть получен восстановлением модификации VO_2 (B) с щавелевой кислотой в гидротермальных условиях при температуре 280 °C [5]. Доля продукта увеличивается значительно, если исходный материал кратковременно подвергается воздействию давления 440 МПа [8]. Когда VO_2 (A_H) нагревается в инертной атмосфере до 700 °C, то образуется VO_2 (R) [5].

Моноклинная метастабильная модификация VO_2 (C) ($I4/mmm$) близка к моноклинной фазе M_1 по структуре и энергии кристаллической решетки. Она имеет слоистую структуру и может быть использована для создания катодов литий-ионных батарей. VO_2 (C) получают нагреванием полугидрата $VO_2 \cdot 0.5H_2O$ при 200 °C в вакууме в течение 4 суток [9].

При ФППМ наряду с электропроводностью диоксида ванадия также значительно изменяются его оптические характеристики, что привлекательно для создания термохромных «умных» стекол. Технологии остекления, основанные на использовании хромогенных материалов, получили название «умных» технологий. Хромогенный материал изменяет свои оптические свойства в результате воздействия электрического тока, светового излучения, изменения температуры и других факторов. Соответственно известны электрохромные, фотохромные и термохромные материалы [10]. В диоксиде ванадия нагрев до 68 °C приводит к ФППМ, при котором значительно изменяются его оптические характеристики [11]. Температура перехода зависит от кристаллического состояния диоксида ванадия, нестехиометрии кислорода и допирования. Использование композитных покрытий на основе какой-либо прозрачной пленочной матрицы, наполненной термохромным материалом, позволяет сделать технологию умных окон более гибкой и доступной [12, 13].

Для «умных» стекол с хромогенными покрытиями важна возможность обратимого изменения параметров светопропускания. Когда диоксид ванадия используется в качестве термохромного наполнителя, управление температурой ФППМ и формой петли гистерезиса может быть реализовано посредством «поверхностного легирования» оксида в условиях адсорбции газа. Нанесение хромогенного слоя на внутреннюю поверхность стекла, интегрированного в стандартный оконный стеклопакет, предоставляет возможность химической сенсбилизации термохромного материала путем введения электроно-донорных газов (например, паров спирта) в воздушный слой между стеклами. Некоторые результаты, полученные в этом направлении исследований [14], относятся, в основном, к пленочному оксиду ванадия со смешанной валентностью.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния паров этанола на параметры ФППМ в однофазном порошковом диоксиде ванадия.

2. Экспериментальная часть

Порошок поликристаллического диоксида ванадия (*n*-типа проводимости по измерениям эффекта Зеебека) синтезировали восстановлением пентаоксида ванадия щавелевой кислотой при нагреве на воздухе до температуры 600–700 °С в соответствии с реакцией:



Рентгенофазовый анализ полученного после восстановительной реакции порошка показал присутствие рефлексов диоксида ванадия стабильной моноклинной фазы $\alpha\text{-VO}_2$ (VO_2 (M_1)). Из порошка при давлении 300 бар прессовали таблетки диаметром 1 см и толщиной 1 мм, к плоским поверхностям которых использовали прижимные контакты из оловянной фольги. Изменение электрического сопротивления образцов на постоянном токе изучали в интервале температур от комнатной до 100 °С. Измерения проводили в трубчатом нагревателе в потоке воздуха, создаваемом микрокомпрессором, с насыщенными парами этилового спирта (что составляет около 5 % об.). Скорость нагревания и охлаждения составляла примерно один градус в минуту.

3. Результаты и обсуждение

При нагреве образцов на воздухе сопротивление образца уменьшается на два порядка в интервале температур 60–80 °С, а петля гистерезиса имеет незначительную асимметрию (рис. 2а). В присутствии паров этанола наблюдаются существенные изменения параметров фазового пе-

рехода: петля гистерезиса смещается в область более высоких температур примерно на десять градусов, и охлаждающая ветвь (соответствующая переходу диоксида ванадия из металлической фазы в полупроводниковую) становится ступенчатой (рис. 2б).

Ступенька на охлаждающей ветви гистерезиса в окрестности 80–90 °С (рис. 2б, ветвь (2)) при воздействии донорно-активного газа (этанола) на поверхность диоксида ванадия может быть результатом асимметрии «элементарных» петель гистерезиса вследствие упругой деформации кристаллитов при ФППМ [15]. Отметим, что в отсутствие воздействия донорно-активного газа на поверхность порошкового диоксида ванадия охлаждающая ветвь петли термического гистерезиса не является многоступенчатой.

Многоступенчатая форма обеих ветвей термического гистерезиса при ФППМ в нанокристаллических пленках смешанного оксида ванадия на кремнии наблюдалась нами ранее при измерении проводимости на переменном токе [16]. Появление ступенек связывалось с влиянием размерного эффекта на фазовый переход в отдельных группах кристаллитов близкого размера.

«Аномальная» реакция электронного полупроводника (VO_2) на хемосорбцию электроно-донорного газа (этанола) также наблюдалась ранее для пленочного диоксида ванадия. В работе [17] предложена энергетическая зонная модель строения кристаллитов диоксида ванадия, учитывающая возможную инверсию типа проводи-

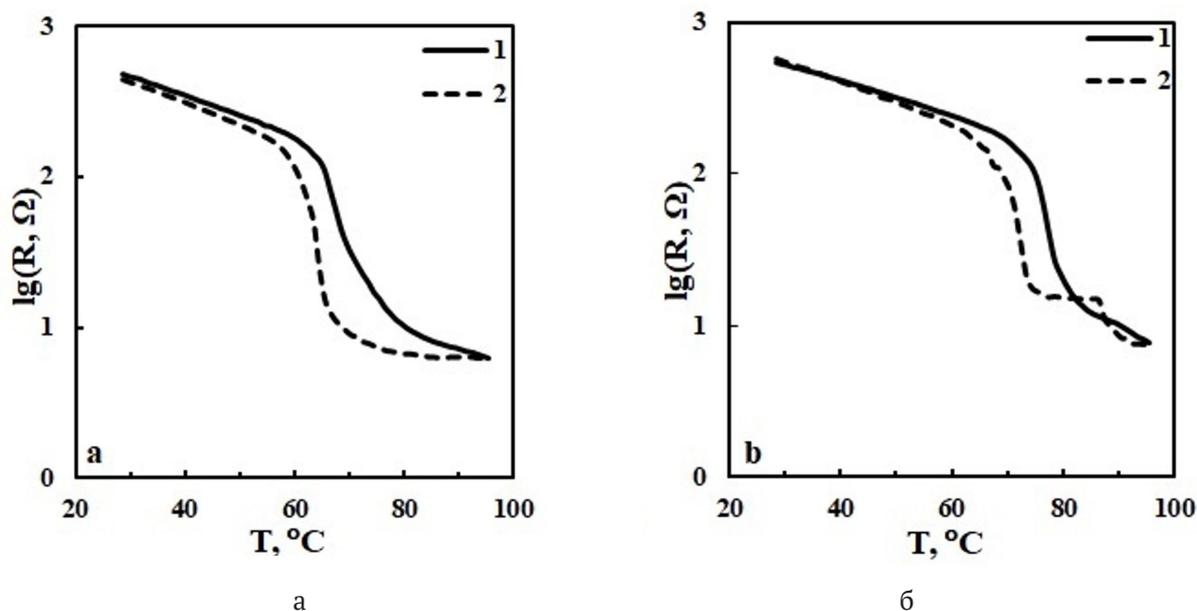


Рис. 2. Зависимость сопротивления диоксида ванадия от температуры в потоке чистого воздуха (а) и в потоке воздуха с насыщенными парами этанола (б): 1 — кривая нагревания, 2 — кривая охлаждения

мости в поверхностных слоях. При этом увеличение до определенных пределов (до инверсии) концентрации электронов в области пространственного заряда поверхностного слоя VO_2 должно приводить к росту электрического сопротивления материала.

4. Выводы

Таким образом, в данной работе на примере паров этанола показано, что с помощью хемосорбции газов можно управлять параметрами ФППМ в поликристаллическом порошковом диоксиде ванадия.

Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- Pergament A. L., Berezina O. Ya., Burdyukh S. V., Zlomanov V. P., Tutov E. A. Vanadium oxide thin films: metal-insulator transition, electrical switching, and modification of the properties by ion implantation. Book chapter in: *Advances in Materials Science Research*, V.41. Maryann C. Wythers (Editor). New York: Nova Science Publishers; 2020. p. 153–182. Режим доступа: <https://novapublishers.com/shop/advances-in-materials-science-research-volume-41/>
- Chain E. E. Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin-films. *Applied Optics*. 1991;30(19): 2782–2787. <https://doi.org/10.1364/AO.30.002782>
- Kam K. C., Cheetham A. K. Thermo-chromic VO_2 nanorods and other vanadium oxides nanostructures. *Materials Research Bulletin*. 2006;41(5): 1015–1021. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.03.024>
- Ji S. D., Zhao Y., Zhang F. Jin P. Direct formation of single crystal VO_2 (R) nanorods by one-step hydrothermal treatment. *Journal of Crystal Growth*. 2010;312(2): 282–286. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.10.026>
- Zhang Y. F., Zhang J. C., Zhang X. Z., Deng Y., Zhong Y. L., Huang C., Liu X., Liu X. H., Mo S. B. Influence of different additives on the synthesis of VO_2 polymorphs. *Ceramics International*. 2013;39(7): 8363–8376. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.016>
- Ni J. A., Jiang W. T., Yu K., Gao Y. F., Zhu Z. Q. Hydrothermal synthesis of VO_2 (B) nanostructures and application in aqueous Li-ion battery. *Electrochimica Acta*. 2011;56(5): 2122–2126. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.093>

- Zhang Y. F. VO_2 (B) conversion to VO_2 (A) and VO_2 (M) and their oxidation resistance and optical switching properties. *Materials Science-Poland*. 2016;34(1): 169–176. <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0023>
- Oka Y., Yao T., Yamamoto N. Structural phase-transition of VO_2 (B) to VO_2 (A). *Journal of Materials Chemistry*. 1991;1(5): 815–818. <https://doi.org/10.1039/JM9910100815>
- Hagrman D., J. Zubietta C. J., Warren L. M., Meyer M., Treacy M. J. R, Haushalter C. A new polymorph of VO_2 prepared by soft chemical methods. *Journal of Solid State Chemistry*. 1998;138(1): 178–182. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7575>
- Kamalisarvestani M., Saidur R., Mekhilef S., Javadi F. S. Performance, materials and coating technologies of the thermochromic thin films on smart windows. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013;26: 353–364. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.038>
- Warwick M., Binions R. Advances in thermo-chromic vanadium dioxide films. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2: 3275–3292. <https://doi.org/10.1039/C3TA14124A>
- He T., Yao J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. *Progress in Materials Science*. 2006;51: 810–879. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.12.001>
- Gao Y., Luo H., Zhang Z., Kang L., Chen Z., Du J., Kanehira M., Cao C. Nanoceramic VO_2 thermo-chromic smart glass: A review on progress in solution processing. *Nano Energy*. 2012;1: 221–246. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.12.002>
- Тутов Е. А., Зломанов В. П. Влияние хемосорбции донорных и акцепторных газов на фазовый переход полупроводник – металл в пленках диоксида ванадия. *Физика твердого тела*. 2013;55(11): 2233–2236. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20323048>
- Алиев Р. А., Климов В. А. Влияние условий синтеза на фазовый переход металл-полупроводник в тонких пленках диоксида ванадия. *Физика твердого тела*. 2004;46(3): 515–519. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20335068>
- Тутов Е. А., Голощанов Д. Л., Зломанов В. П. Фазовый переход полупроводник-металл и «тристабильное» электрическое переключение в нанокристаллических пленках оксида ванадия на кремнии. *Письма в журнал технической физики*. 2019;12: 3–5. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.12.47907.17788>
- Тутов Е. А., Мананников А. В., Al-Khafaji H. I., Зломанов В. П. Поверхностная и объемная проводимость диоксида ванадия. *Журнал технической физики*. 2017;87(3): 367–371. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.03.44240.1799>

Информация об авторах

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

<https://orcid.org/0000-0002-5481-8137>

tutov_ea@mail.ru

Алексеева Елена Валериевна, старший преподаватель кафедры физики, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6190-6584>

alenaalekseewa@mail.ru

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

<https://orcid.org/0000-0003-4224-2203>

samoylov@chem.vsu.ru

Березина Ольга Яковлевна, к. ф.-м. н., доцент кафедры общей физики, Физико-технический институт, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4055-5759>

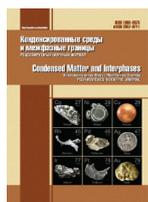
berezina@petsu.ru

Борисков Петр Петрович, к. ф.-м. н., ведущий инженер, Физико-технический институт, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2904-9612>

boriskov@petsu.ru

Поступила в редакцию 24.01.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2022; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.015.4/.5 +541(64+77)+66.095.262.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9060>

Поликонденсация в условиях спрея водно-спиртового раствора молочной кислоты

В. Б. Федосеев¹ ✉, Е. Н. Федосеева²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН), ул. Троицкая, 49, Нижний Новгород 603137, Российская Федерация

²Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, пр-т Гагарина, 23, корп. 5, Нижний Новгород 603022, Российская Федерация

Аннотация

В процессах поликонденсации одной из проблем является удаление низкомолекулярных продуктов и отвод выделяющегося при реакции тепла. В качестве эффективного решения этих проблем в работе предложено проведение поликонденсации в условиях спрея.

На примере обратимой реакции поликонденсации молочной кислоты показано, что размерные эффекты позволяют заметно влиять на конверсию, степень полимеризации и скорость процессов. Методами химической термодинамики показано, что в спрее химическое равновесие сдвигается в сторону образования полилактида. При этом перекипение летучих компонентов (вода, молочная кислота, растворитель) стабилизирует в каплях спрея концентрации реагентов и температуру на протяжении всего процесса. Приведены модельные эксперименты, подтверждающие полученные закономерности. Микроскопическое наблюдение сидячих капель водного и водно-спиртового растворов молочной кислоты демонстрируют образование полилактида при нормальных условиях (без нагрева, катализатора, вакуумирования).

Описанные закономерности имеют термодинамическую природу и актуальны для процессов полимеризации и поликонденсации с участием летучих мономеров и растворителей.

Ключевые слова: поликонденсация, спрей, полилактид, микрокапсулирование, фазовые переходы.

Источник финансирования: Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН.

Для цитирования: Федосеев В. Б., Федосеева Е. Н. Поликонденсация в условиях спрея водно-спиртового раствора молочной кислоты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 101–108. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9060>

For citation: Fedoseev V. B., Fedoseeva E. N. Polycondensation in a spray of aqueous-alcoholic solution of lactic acid. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 101–108. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9060>

✉ Федосеев Виктор Борисович, e-mail: vbfedoseev@yandex.ru

© Федосеев В. Б., Федосеева Е. Н., 2022



1. Введение

Повышенный интерес к спрей технологиям обусловлен возможностью получения продуктов и материалов, обладающих уникальными свойствами. Простота реализации и эффективность спрей технологий позволяют использовать их в производстве полимерных материалов [1, 2], фармацевтических препаратов [3], в органическом синтезе [4]. Хорошие перспективы имеют варианты спрей технологий, в которых полимеризация и другие химические процессы протекают внутри или на поверхности частиц аэрозоля [5]. Это позволяет создавать функциональные материалы с особой морфологией, например, неорганические частицы, покрытые полимерной оболочкой [6,7] или органические с оксидной оболочкой [8], полые сферы [9], полимерные микрокапсулы, заполненные компонентами разного назначения [10].

Особенности и преимущества спрей технологий основаны на размерных эффектах, которые способствуют возникновению условий и состояний, не характерных для макроскопических систем. Под размерными эффектами понимается зависимость свойств и динамики процессов от размеров или объема системы. В спрее они становятся существенными для субмиллиметровых капель. В частности, размерные эффекты при фазовых превращениях типа жидкость–жидкость дают возможность вовлечь в процессы реагенты, взаимодействие которых друг с другом осложнено малой взаимной растворимостью [11, 12]. Термодинамические оценки утверждают, что уменьшение объема может привести к полной взаимной растворимости малорастворимых веществ [13, 14].

Оценка возможностей спрей технологии в органическом синтезе дана в [15], где в число примеров входит синтез полилактида (ПЛА).

ПЛА имеет широкое применение как биосовместимый, биоразлагаемый, термопластичный полимер. Одним из способов его производства является прямой синтез с использованием водно-органических растворов молочной кислоты [16, 17]. Основные трудности технологии связаны с удалением низкомолекулярного продукта поликонденсации (воды), которое, как и образование высокомолекулярного продукта, сопровождается ростом вязкости и замедлением процессов тепло-, массообмена. Следствием являются локальные перегревы реакционной смеси, осмоление и другие нежелательные химические превращения.

В спрее проблемы, связанные с ростом вязкости реакционной смеси, эффективно снимаются за счет межфазного тепло- и массопереноса, а удаление низкомолекулярного продукта облегчается большой удельной поверхностью и ее кривизна.

Давление пара над поверхностью капель спрея выше, чем в макросистеме того же состава, и равновесная с газовой средой концентрация воды в реакционной смеси понижается с уменьшением радиуса капель (уравнение Кельвина). Это должно смещать равновесие в реакции поликонденсации в сторону образования полимера.

Размерные эффекты при химическом равновесии можно связать с различием химических потенциалов компонентов в объеме и в приповерхностном слое. При этом эффективная константа химического равновесия и скорости процессов становятся функцией удельной поверхности, поверхностной активности и мольного объема компонентов [15, 18].

В спрее химическое и фазовое равновесие взаимосвязаны через химические потенциалы компонентов в разных фазах. Большая удельная поверхность и малые диффузионные пути позволяют стабилизировать температуру и концентрации реагентов за счет массо- и теплообмена при перекоденсации летучих компонентов между каплями [19, 20]. При поликонденсации молочной кислоты в газовой фазе присутствуют и участвуют в перекоденсации все низкомолекулярные компоненты реакции (вода и молочная кислота).

При образовании нерастворимых продуктов (полимер) или расслаивании раствора размерные эффекты меняют взаимную растворимость компонентов и понижают верхнюю критическую температуру расслаивания [21, 22]. Рост растворимости молочной кислоты и её олигомеров дополнительно смещает равновесие в сторону полимеризации.

Целью работы является теоретическое обоснование утверждения о целесообразности использования спрей технологии в качестве лучшей альтернативы существующим методам синтеза ПЛА. Задачей приведенных модельных опытов является экспериментальное подтверждение этого утверждения.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Термодинамическая модель поликонденсации в условиях спрея

Схема равновесных превращений с участием молочной кислоты, лактида, ПЛА и их термо-

динамические свойства приведены в [23]. Константа равновесия реакции поликонденсации K при малых степенях полимеризации и малой конверсии имеет вид:

$$K = \frac{x_p x_0^{p-1}}{x_1^p} = \frac{x_p}{x_0} \left(\frac{x_0}{x_1} \right)^p, \quad (1)$$

где p – степень полимеризации, x_0 , x_1 , x_p – концентрация (мольная доля) воды, мономера и полимера в растворе соответственно.

При больших степенях полимеризации полимер переходит в твердую фазу. Если при этом не образуется твердых растворов, то $x_p = 1$ и константа равновесия принимает вид:

$$K_* = \left(\frac{x_0}{x_1} \right)^p x_0^{-1}. \quad (2)$$

Величины K и K_* различаются поправкой на энергию перехода полимера в раствор. Реакции образования лактида и ПЛА из молочной кислоты характеризуются небольшими положительными значениями энергии Гиббса [23] и, соответственно, близкими к единице значениями констант равновесия.

Фазовое равновесие и химическое равновесие связаны через химические потенциалы компонентов. Эта взаимосвязь определяет состояние капель (радиус, состав) и равновесные концентрации компонентов в разных фазах [19, 20]. Для идеальных растворов условие равенства химических потенциалов в сосуществующих фазах преобразуется к уравнениям Кельвина, Фрейндлиха и закону Рауля. Для реальных растворов связь между концентрацией раствора x_k , радиусом капли r , парциальным давлением в окрестности капли $P_k(r, x_k)$ или внешней среде $P_{ex,k}$ имеет более сложный вид:

$$P_k(r, x_k) = \gamma_k x_k P_{\infty,k} \exp\left(\frac{2\sigma V_k}{rRT}\right). \quad (3)$$

Здесь σ – поверхностное натяжение, V_k – мольный объем компонента k , R – универсальная газовая постоянная, T – температура, $P_{\infty,k}$ – давление пара над плоской поверхностью чистого компонента. Величины γ_k и σ в общем случае зависят от состава раствора. Равновесному состоянию капли соответствует условие $P_k(r, x_k) = P_{ex,k}$, где $P_{ex,k}$ – парциальное давление во внешней среде. Для малорастворимых компонентов выражение (3) приведено в [19, 24]. Температурная зависимость давления паров молочной кислоты приведена в [23]. Её экстра-

поляция к $T = 298$ К дает $P_{\infty,1} \sim 1.5$ Па. Давление насыщенного пара воды при той же температуре $P_{\infty,0} = 3.2$ кПа.

Согласно (3) равновесная концентрация летучего компонента определена радиусом капли, давлением пара и коэффициентом активности:

$$x_k = \frac{P_{ex,k}}{\gamma_k P_{\infty,k}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_k}{rRT}\right). \quad (4)$$

Если все компоненты раствора являются летучими, выполняется тождество:

$$\sum x_k = \sum \frac{P_{ex,k}}{\gamma_k P_{\infty,k}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_k}{rRT}\right) = 1. \quad (5)$$

Соотношения (3)–(5) определяют равновесный размер и состав капель, соответствующий составу газовой среды. Для летучих компонентов это тождество ограничивает условия возникновения и существования спрея неравенством $\sum P_{ex,k}/P_{\infty,k} \gamma_k > 1$, иначе капли полностью испаряются. Величину $S = \sum P_{ex,k}/P_{\infty,k}$ можно интерпретировать как относительное пересыщение паров.

Тождество (5) позволяет утверждать, что рост относительного пересыщения S ведет к уменьшению равновесного размера капель. Положительное отклонение от идеальности $\gamma_i > 1$ способствует увеличению равновесного размера капель. Отрицательное отклонение от идеальности $\gamma_i < 1$ понижает равновесный размер капель. Капли растворов, имеющих отрицательное отклонение от идеальности, могут существовать при $S < 1$. Эти закономерности имеют более сложный вид для растворов, содержащих нелетучие или ограниченно растворимые компоненты [19, 20].

Уравнения (1)–(3) описывают взаимосвязь между равновесными концентрациями, степенью полимеризации, составом газовой фазы и размером капель спрея:

$$K = x_p \frac{\gamma_0 P_{\infty,0}}{P_{ex,0}} k^p \exp\left(\frac{2\sigma(V_0 + p(V_1 - V_0))}{rRT}\right), \quad (6)$$

здесь множитель $k = \frac{\gamma_1 P_{ex,0} P_{\infty,1}}{\gamma_0 P_{ex,1} P_{\infty,0}}$ зависит от состава газовой фазы и, с учетом $\gamma_k = \gamma_k(x_i)$, от концентрации раствора.

Уравнение (6) описывает основные закономерности химического равновесия в спрее. Например, уменьшение радиуса капель (рост экспоненты) должно компенсироваться соответствующим

шим уменьшением величин x_p , x_0 или p . Уменьшение величины k (при $r = \text{const}$) компенсируется ростом x_p или p , сдвигающим равновесие в сторону поликонденсации. Иначе говоря, химическое равновесие в мелких каплях сдвинуто в сторону образования полимера, при этом уменьшение среднего радиуса капель спрея усиливает этот эффект за счет увеличения $P_{ex,1}$ в облаке спрея (3). Перенос капель в среду с меньшей влажностью ($P_{ex,0}$) должен сопровождаться как уменьшением радиуса, так и ростом x_p или p .

Уменьшение отношения γ_1/γ_0 приводит к сдвигу равновесия в сторону образования полимера в реальных растворах. Это объясняет эффективность методов, основанных на азеотропной отгонке воды, при синтезе ПЛА [16,17]. Для спрей технологии предпочтительнее должны быть смеси с $\gamma_0 > 1$, имеющие меньшую равновесную концентрацию воды в каплях (4). Это дополнительно повышает эффективность процесса.

Оценим влияние состава растворителя на коэффициенты активности в смесях вода–молочная кислота–соразтворитель. Рассмотрим раствор молочной кислоты с концентрацией 80 масс. % ($x_0/x_1 = 1.27$), разбавленный двумя объемами соразтворителя. Значения коэффициентов активности воды и мономера равны в присутствии метилизобутилкетона – $\gamma_0 = 0.4$, $\gamma_1 = 1.9$ ($\gamma_1/\gamma_0 = 4.75$), этанола – $\gamma_0 = 1.1$, $\gamma_1 = 0.8$ ($\gamma_1/\gamma_0 = 0.73$), пропанола – $\gamma_0 = 1.2$, $\gamma_1 = 0.8$ ($\gamma_1/\gamma_0 = 0.67$), н-бутанола – $\gamma_0 = 1.2$, $\gamma_1 = 1.1$ ($\gamma_1/\gamma_0 = 0.92$), 2-бутанола – $\gamma_0 = 1.3$, $\gamma_1 = 1.0$ ($\gamma_1/\gamma_0 = 0.77$). При оценках использованы параметры NRTL для систем вода–молочная кислота–метилизобутилкетон [25], вода–пропанол [26], вода–этанол [27], вода–бутанол-2 [28], вода–молочная кислота–н-бутанол [29]. Параметры взаимодействия вода–молочная кислота, приводимые в литературе для разных тройных смесей, могут заметно отличаться [25, 28–30]. Отсутствующие параметры взаимодействия молочная кислота–спирт заменялись нулями. Кроме бутанола в [29] описано применение модели NRTL для водно-спиртовых растворов молочной кислоты с н-пентанолом, н-гексанолом и н-гептанолом, которые образуют при таком разбавлении двухфазную систему.

Из этих оценок и уравнений (4), (6) следует, что в каплях водно-спиртовых растворов молочной кислоты химическое равновесие будет смещено в сторону образования полимера. Наибольший эффект можно ожидать от растворов, содержащих пропанол и 2-бутанол.

Использование соразтворителей отчасти решает проблему вязкости и перегрева реакционной среды [16]. Для азеотропной отгонки воды из растворов молочной кислоты могут быть использованы органические вещества разных классов [17].

2.2. Экспериментальные наблюдения поликонденсации в сидячих каплях

Непосредственно отслеживать протекающие в спрее физико-химические процессы практически невозможно. Но некоторые представления о них дают микроскопические наблюдения поведения сидячих капель, полученных при осаждении спрея на твердую поверхность. Проведенные эксперименты, качественно подтвердив возможность получения ПЛА в спрее, позволили также выявить некоторые кинетические закономерности.

На рис. 1 показан результат эволюции капель растворов молочной кислоты на стеклянной гидрофобизированной подложке. Использована методика, приведенная в [15]. Капли находятся в воздушной прослойке между предметными стеклами, понижающими скорость испарения и устраняющими конвективные потоки.

В общем случае после создания спрея происходит быстрое испарение капель, затем они покрываются оболочкой, замедляющей испарение. На поверхности крупных капель отмечается возникновение, рост и перемещение складок. Эти изменения свидетельствуют об образовании полимерных капсул, в которых продолжают процессы поликонденсации.

Поверхностная оболочка может представлять собой слой ПЛА либо насыщенный раствор олигомеров [31].

Для проверки данного предположения на стеклянную подложку с капсулами, образовавшимися из водного раствора молочной кислоты (80 масс. %), наносили слой дистиллированной воды. Капли, попавшие в дистиллированную воду, не растворяясь, разрушались, отрывались от подложки и перемещались внутри слоя воды. Состояние системы после испарения воды показано на рис. 1а. На нем видны частицы, смоченные тонким слоем неиспаряющегося раствора. Нерастворимая в воде дисперсная фаза, очевидно, образована оболочками разрушенных капсул, а окружающий частицы раствор, по-видимому, образуют высвобожденные при разрушении капсул растворимые компоненты (мономер и олигомеры). Огранка отдельных частиц дисперсной фазы (рис. 1а) показывает, что оболочка капсул

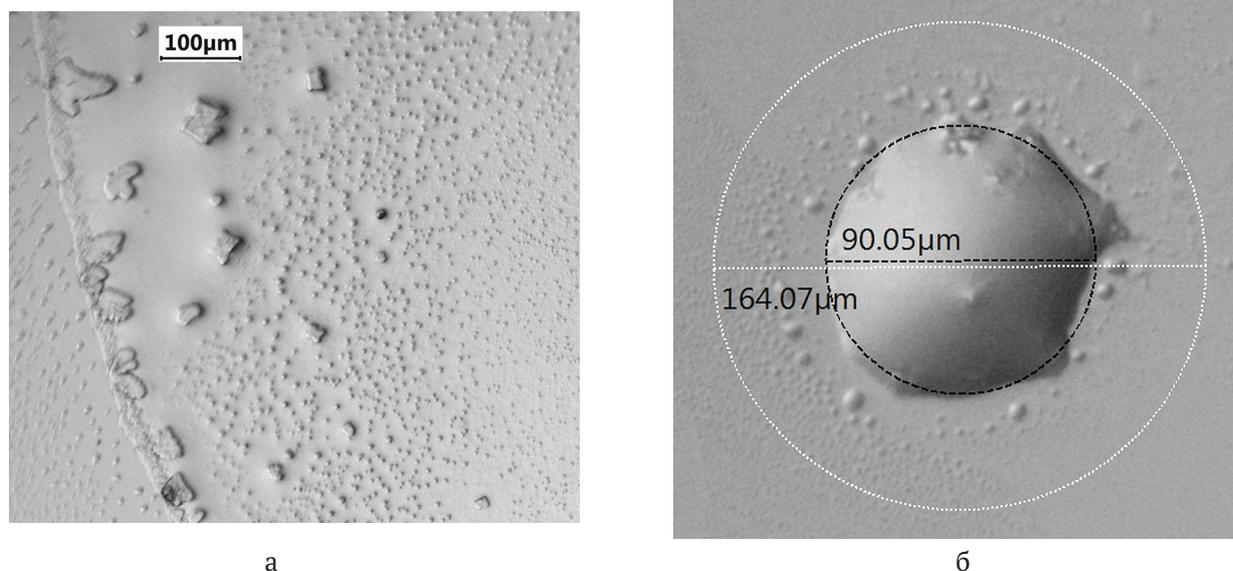


Рис. 1. Структуры, образовавшиеся при разрушении закапсулировавшихся капель дистиллированной водой после испарения воды (а); результат эволюции крупной капли водно-спиртового (изопропиловый спирт) раствора молочной кислоты с указанием исходного и конечного диаметра капли (б)

была образована либо кристаллическим ПЛА, либо малорастворимыми олигомерами.

Рис. 1б демонстрирует конечное состояние одной из капель водно-спиртового раствора молочной кислоты, приготовленного разбавлением водного раствора (80 масс. %) изопропиловым спиртом в соотношении 1 к 2. Это состояние оставалось неизменным в течение нескольких суток. В процессе испарения и поликонденсации в самой капле возникли включения, а вокруг нее множество мелких неиспаряющихся капель. Образование фракции мелких капель наблюдается в опытах и с водно-спиртовым, и с водным раствором молочной кислоты. Они зарождаются как в окрестности крупных капель, так и на значительном удалении от них. Причины и приме-

ры возникновения подобных капель-сателлитов описаны в [20, 32, 33].

Рис. 2 демонстрирует динамику испарения капель водно-спиртового раствора молочной кислоты при $t = 23-25\text{ }^\circ\text{C}$ и влажности $\sim 35\%$. Радиус капель определялся на основе последовательности микрофотографий. Форма пятна контакта большинства капель изначально отличается от круглой и меняется в процессе испарения, поэтому радиус вычислялся как полусумма максимального и минимального диаметров. Нормировка размера капель на исходный радиус r_0 позволяет сопоставлять скорости испарения капель разного размера.

Графики, приведенные на рис. 2, отражают немонотонный характер процесса. Скорость ис-

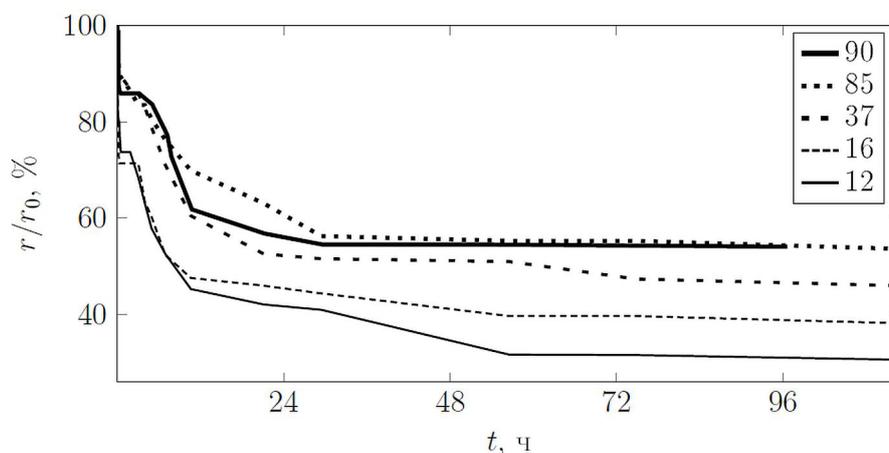


Рис. 2. Динамика изменения размера капли водно-спиртового раствора молочной кислоты

парения определялась по изменению радиуса капель $d(r/r_0)/dt$. Она максимальна в первые 5–10 минут после создания спрея (~ 4 %/мин). Очевидно, на этой стадии происходит испарение избытка изопропилового спирта, а раствор в каплях приближается к азеотропу. После этого размер капель на некоторое время стабилизируется, затем вновь уменьшается, а скорость с нулевой возрастает до ~3 %/час. На последнем участке графиков она вновь асимптотически уменьшается до 0.

Неоднородности в растворе, указывающие на начало поликонденсации, появляются в крупных каплях через 10–15 минут после создания спрея. Последующее уменьшение размеров капель, очевидно, связано с процессами поликонденсации и азеотропной отгонки выделяющейся в реакции воды. Асимптотическое замедление процессов можно объяснить капсулированием капли, затрудняющим удаление воды, и ростом конверсии.

На рис. 2 хорошо видно, что для больших и маленьких капель описанные стадии имеют разную продолжительность. На первых минутах радиус капель с радиусом 10–20 мкм сокращается в 2 раза быстрее, чем у капель радиусом 40–90 мкм. Переход в асимптотическую стадию происходит через 4–5 часов после создания спрея для мелких капель и через 5–8 часов для больших.

Немонотонное изменение скорости можно объяснить действием, по крайней мере, двух причин:

1. Влияние конверсии на скорость поликонденсации. Из $x_0 = n_0 / (n_0 + n_{1,\Sigma} - pn_p + n_s)$, где n_0 , n_s и $n_{1,\Sigma}$ – количество молей воды, спирта и суммарное число молей мономера в капле, получим $n_0 \sim (n_{1,\Sigma} - pn_p + n_s)$. Откуда следует, что рост конверсии (pn_p) и удаление соразтворителя (n_s) при азеотропной отгонке приводят к уменьшению количества воды в капле и, соответственно, уменьшению ее радиуса.

2. Расслаивание раствора в результате образования и роста концентрации малорастворимых продуктов (олигомеры и полимер). При расслаивании раствора в каплях чаще всего возникает конфигурация типа ядро-оболочка (core-shell). В водно-органических смесях оболочку обычно образует органическая фаза, имеющая меньшее поверхностное натяжение. Полимер или концентрированный раствор олигомеров капсулируют водный раствор низкомолекулярных компонентов. Капсулирование происходит в экспериментах со спреем как водного, так и водно-спиртовых растворов. Появление новой фазы

должно сопровождаться изменением констант химического равновесия (6) от K до K_* , сдвигающим равновесие в сторону образования ПЛА.

Зависимость концентрации воды от радиуса (4) усиливает эти эффекты.

Второй аспект представляет и самостоятельный интерес. Полимерные капсулы имеют множество практических приложений [34]. Для медицинских приложений важно, что образующиеся в спрее капсулы с оболочкой из ПЛА не содержат катализаторов. Их ядро может содержать концентрированные водные растворы лекарственных форм и биологически активных веществ, добавляемых в распыляемый раствор. При этом ограниченно смешивающиеся с водой соразтворители стимулируют образование капсул еще до стадии поликонденсации, что позволяет управлять свойствами оболочки с учетом различий равновесного состава сосуществующих фаз [35].

3. Выводы

Приведенное теоретическое рассмотрение описывает взаимосвязь между равновесным составом, объемом конденсированных фаз, составом газовой среды, размерами капель. Выполненные оценки позволяют утверждать, что при поликонденсации растворов молочной кислоты в условиях спрея химическое равновесие сдвигается в сторону образования полимера и возможно существенное увеличение конверсии, а также скорости процесса.

Увеличению конверсии и скорости поликонденсации способствуют размерные эффекты. В частности, равновесная концентрация воды в каплях ниже, чем в макросистеме (4), что приводит к сдвигу химического равновесия в сторону образования полимера. Переконденсация растворителей и реагентов стабилизирует температуру капель и концентрации компонентов в них, способствуя изотермическому протеканию реакции без перегревов реакционной среды.

Описанные закономерности воспроизведены в модельных экспериментах с ансамблями сидячих капель водного и водно-спиртового растворов молочной кислоты. Эксперименты демонстрируют, что поликонденсация раствора молочной кислоты в спрее протекает без использования катализаторов, нагрева и вакуумирования. При тех же условиях в макросистеме образование олигомеров и ПЛА не происходит.

Результаты теоретического рассмотрения и эксперимент позволяют утверждать, что спрей технология является основой для разработки эф-

фективного ресурсосберегающего производства ПЛА, в том числе, медицинского применения.

Приведенные закономерности имеют термодинамическую природу и должны проявляться в процессах поликонденсации с участием летучих мономеров и растворителей. Они актуальны при разработке новых эффективных технологий производства полимерных материалов.

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. Hergeth W., Jaeckle C., Krell M. Industrial process monitoring of polymerization and spray drying processes. *Polymer Reaction Engineering*. 2003;11(4): 663–714. <https://doi.org/10.1081/PRE-120026369>
2. Sinha-Ray S. Spray in polymer processing. Droplet and spray transport: Paradigms and applications. 2018: 31–54. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7233-8_3
3. Wanning S., Süverkrüp R., Lamprecht A. Pharmaceutical spray freeze drying. *International Journal of Pharmaceutics*. 2015;488(1–2): 136–153. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.04.053>
4. Zhang Y., Suslick K. S. Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) microspheres by ultrasonic spray polymerization (USPo). *Chemistry of Materials. American Chemical Society (ACS)*. 2015;27(22): 7559–7563. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03423>
5. Akgün E., Muntean A., Hubbuch J., Wörner M., Sangermano M. Cationic Aerosol photopolymerization. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2015;300(2): 136–139. <https://doi.org/10.1002/mame.201400211>
6. Poostforooshan J., Rennecke S., Gensch M., Beuermann S., Brunotte G. P., Ziegmann G., Weber A. P. Aerosol process for the in situ coating of nanoparticles with a polymer shell. *Aerosol Science and Technology*. 2014;48(10): 1111–1122. <https://doi.org/10.1080/02786826.2014.964354>
7. Sigmund S., Akgün E., Meyer J., Hubbuch J., Wörner M., Kasper G. Defined polymer shells on nanoparticles via a continuous aerosol-based process. *Journal of Nanoparticle Research*. 2014;16(8): 2533–2536. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2533-9>
8. Fei B., Lu H., Qi K., Shi H., Liu T., Li X., Xin J. H. Multi-functional microcapsules produced by aerosol reaction. *Journal of Aerosol Science*. 2008;39(12): 1089–1098. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.07.007>
9. Бердоносоев С. С., Баронов С. Б., Кузьмичева Ю. В., Бердоносоева Д. Г., Мелихов И. В. Твердые дисперсные фазы из полых сферических и трубообразных неорганических микрочастиц. *Российский химический журнал*. 2001;45(1): 35–42. Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2001-1/35.pdf>
10. Чичева П. А., Курбангалеев В. Р., Левченко К. С., Шмелин П. С., Гребенников Е. П. Получение полистирольных микросфер, заполненных родамином G. *Российский химический журнал*. 2020;64(4): 46–50. <https://doi.org/10.6060/rcj.2020644.5>
11. Shishulin A. V., Fedoseev V. B. Thermal stability and phase composition of stratifying polymer solutions in small-volume droplets. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2020;93(4): 802–809. <https://doi.org/10.1007/s10891-020-02182-9>
12. Fedoseev V. B. The size effect for liquid–liquid phase equilibrium in a ternary system. *Tech. Phys. Lett.* 2021;47(2): 135–138. <https://doi.org/10.21883/PJTf.2021.03.50573.18409>
13. Федосеев В. Б., Федосеева Е. Н. Состояние пересыщенного пара. *Письма в ЖТЭФ*. 2013;97(7–8): 473–478. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20920409>
14. Федосеев В. Б., Федосеева Е. Н. Размерные эффекты при фазовых превращениях в расслаивающихся системах. *Журнал физической химии*. 2014;88(3): 446–451. <https://doi.org/10.7868/S0044453714020083>
15. Федосеев В. Б., Федосеева Е. Н. Возможности и особенности спрей технологии в органическом синтезе. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(3): 397–405. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3001>
16. Похарукова Ю. Е. Новиков В. Т., Глотова В. Н. Поликонденсация молочной кислоты до олигомера в растворе. *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. 2017;(1): 134–138. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=28897134>
17. Глотова В. Н. Усовершенствование технологии синтеза и очистки лактида. Дисс. ... канд. техн. наук. Томск: ТПУ, 2016. Режим доступа: https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/40461/1/urfu1572_d.pdf
18. Pavlyukevich N. V., Fisenko S. P., Khodyko Yu. A. Coalescence and diffusion growth of nanoparticles in closed microvolume of supersaturated solution. *Colloid Journal*. 2010;72(6): 825–829. <https://doi.org/10.1134/S1061933X10060141>
19. Fedoseev V. B., Fedoseeva E. N. Formation of bi- and polymodal distributions and the non-ostwald

behavior of disperse systems. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2019;92(5): 1191–1200. <https://doi.org/10.1007/s10891-019-02033-2>

20. Fedoseev V. B., Fedoseeva E. N. Formation of monodisperse and narrow disperse ensembles of droplets of aqueous organic solutions in the vapor of volatile components. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2020;93(5): 1116–1122. <https://doi.org/10.1007/s10891-020-02212-6>

21. Шишулин А. В., Федосеев В. Б. Особенности влияния исходного состава органических расплаивающихся смесей в микроразмерных порах на взаимную растворимость компонентов. *Письма в ЖТЭФ*. 2020;18: 52–54. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.18.50005.18383>

22. Shishulin A. V., Fedoseev V. B. On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape. *Journal of Molecular Liquids*. 2019;278: 363–367. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.050>

23. Емельяненко В. Н., Веревкин С. П., Шик К., Степурко Е. Н., Роганов Г. Н., Георгиева М. К. Термодинамические свойства s-молочной кислоты. *Журнал физической химии*. 2010;84(9): 1638–1645. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15241609>

24. Куни Ф. М., Щекин А. К., Гринин А. П. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара. *Успехи физических наук*. 2001;44(4): 345–385. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=14959335>

25. Laiadi D., Hasseine A., Merzougui A. Homotopy method to predict liquid-liquid equilibria for ternary mixtures of (water+carboxylic acid+organic solvent). *Fluid Phase Equilibria*. 2012;313(January): 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.09.034>

26. Toikka M., Samarov A., Toikka A. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the system acetic acid+n-propanol+n-propyl acetate+water at 293.15K and 303.15K. *Fluid Phase Equilibria*. 2014;375: 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.04.034>

27. Toikka M., Samarov A., Trofimova M., Golikova A., Tsvetov N., Toikka A. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system acetic acid-ethanol-ethyl acetate-water at 303.15K and 313.15K. *Fluid Phase Equilibria*. 2014;373: 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.04.013>

28. Ghanadzadeh Gilani H., Golpour M., Abbasi Souraki B. Ternary equilibrium data of mixtures consisting of 2-butanol, water, and heavy alcohols at $T = 298.2$ K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2012;49: 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.01.003>

29. Domingues L., Cussolin P. A., da Silva J. L., de Oliveira L. H., Aznar M. Liquid-liquid equilibrium data for ternary systems of water+lactic acid+C4-C7 alcohols at 298.2K and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*. 2013;354: 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.06.007>

30. Faraji S., Mokhtarpour M., Behboudi E., Sadrmousavi A., Shekaari H., Zafarani-Moattar M. T. Vapor-liquid equilibria and computational study for aqueous solutions of novel deep eutectic solvents (amino acid/lactic acid) at 298. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2020;65(7): 3262–3269. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01169>

31. Иженбина Т. Н. Растворимость олигомера молочной кислоты. *Евразийский Союз Ученых. Химические науки*. 2014;7: 71–72. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27642469>

32. Littringer E. M., Paus R., Mescher A., Schroetner H., Walzel P., Urbanetz N. A. The morphology of spray dried mannitol particles — The vital importance of droplet size. *Powder Technology*. 2013;239: 162–174. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.01.065>

33. Burlakov V., Goriely A. Thermodynamic limit for particle monodispersity: How narrow can a particle size distribution be? *EPL (Europhysics Letters)*. 2017;119(5): 50001–6. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/119/50001>

34. Wu C., Ying A., Ren S. Fabrication of polymeric micelles with core-shell-corona structure for applications in controlled drug release. *Colloid and Polymer Science*. 2013;291(4): 827–834. <https://doi.org/10.1007/s00396-012-2794-8>

35. Toikka A. M., Samarov A. A., Toikka M. A. Phase and chemical equilibria in multicomponent fluid systems with a chemical reaction. *Russian Chemical Reviews*. 2015;84(4): 378–392. <http://dx.doi.org/10.1070/RCR4515>

Информация об авторах

Федосеев Виктор Борисович, д. х. н., в. н. с., Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9281-3137>
vbfedoseev@yandex.ru

Федосеева Елена Николаевна, к. х. н., н. с. лаборатории прикладной химии и экологии НИИХимии, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5066-2331>
el.nik.fedoseeva@gmail.com

Поступила в редакцию 11.09.20212; одобрена после рецензирования 20.10.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 542.943:546.682'18'22

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9061>

Структура и магнитные свойства нанопорошков $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$, синтезированных методом совместного осаждения

Хоанг Бао Ханг¹, В. О. Миттова², Нгуен Ань Тьен¹, Фам Тхи Хонг Зуен³✉

¹Педагогический университет Хошимина,
Хошимин 700000, Вьетнам

²Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко,
Студенческая ул., 10, Воронеж 394036, Российская Федерация

³Университет Тху Дау Мот,
провинция Биньзыонг 590000, Вьетнам

Аннотация

Совместным осаждением с применением в качестве осадителя водного раствора NaOH и последующего отжига при 800 °С в течение 60 минут синтезирован нанокристаллический феррит меди (II) со структурой шпинели, допированный гольмием. Предел допирования определен методом рентгенофазового анализа. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа установлена близость реального и номинального составов допированных образцов. Полученные частицы имеют приблизительно сферическую форму, а их размер составляет 40–70 нм (рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия). Введение катионов Ho³⁺ до $x = 0.15$ в решетку шпинели CuFe_2O_4 приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов, росту коэрцитивной силы нанопорошков, снижению избыточной намагниченности и намагниченности насыщения. Синтезированные нанопорошки $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1$ и 0.15) являются магнитножесткими материалами с большой коэрцитивной силой.

Ключевые слова: CuFe_2O_4 , Ho-допирование, метод соосаждения, магнитные свойства

Для цитирования: Хоанг Б. Х., Миттова В. О., Нгуен А. Т., Фам Т. Х. З. Структура и магнитные свойства нанопорошков $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$, синтезированных методом совместного осаждения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 109–115. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9061>

For citation: Hoang B. K., Mittova V. O., Nguyen A. T., Pham T. H. D. Structural and magnetic properties of Ho-doped CuFe_2O_4 nanoparticles prepared by a simple co-precipitation method. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 109–115. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9061>

✉ Фам Тхи Хонг Зуен, e-mail: duyenpth@tdmu.edu.vn

© Hoang B. K., Mittova V. O., Nguyen A. T., Pham T. H. D., 2022



1. Введение

Синтезу и изучению характеристик наноматериалов в настоящее время уделяется большое внимание, поскольку наночастицы имеют комплекс свойств, отличающихся от таковых для макроразмерных аналогов [1–5]. Среди магнитных материалов нанокристаллические ферриты со структурой шпинели типа MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}$) выделяются высокими значениями магнитной проницаемости, намагниченности насыщения и используются для создания новых многофункциональных материалов, таких как высокочастотные устройства, из-за уменьшения энергии токов Фуко и соответственно повышения продолжительности их функционирования [4, 6–9]. Кроме того, ферриты со структурой шпинели дешевле и стабильнее (по времени и температуре) по сравнению с металлами и сплавами.

Ферриты со структурой шпинели MFe_2O_4 , допированные различными катионами металлов, обычно синтезируют такими методами, как золь-гель технология [6–9], гидротермальный синтез [10], твердофазная реакция [11] или метод совместного осаждения с добавлением органических соединений [12]. В работах [4, 13] описаны особенности формирования нанопорошков ферритов – шпинелей MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$) простым методом совместного осаждения через гидролиз катионов в кипящей воде с последующим добавлением соответствующих осадителей в отсутствие поверхностно активных веществ (ПАВ). По данным литературных источников, CuFe_2O_4 в виде нанокристаллов, допированных гольмием ($\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$), аналогичным способом не синтезировали.

Таким образом, цель настоящей работы – синтез и исследование магнитных свойств нанокристаллического феррита – шпинели меди (II), допированного гольмием, сформированного простым химическим методом соосаждения.

2. Экспериментальная часть

Исходными веществами служили водные растворы нитратов меди (II), железа (III) и гольмия (III) «х. ч.» с мольным соотношением $\text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{3+} : \text{Ho}^{3+} = 1 : (2-x) : x$ ($x = 0, 0.1, 0.15$ и 0.2). В качестве осадителя применяли водный раствор NaOH . К 450 мл кипящей воды при перемешивании магнитной мешалкой по каплям добавляли 50 мл водного раствора смеси солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. После введения солей кипячение продолжали ещё 10 мин, при этом раствор приобретал ко-

ричнево-красный цвет, затем систему охлаждали до комнатной температуры и к ней по каплям добавляли 5%-й раствор NaOH для полного осаждения катионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Ho^{3+} аналогично [13–14]. Полученный осадок перемешивали в течение 60 минут, после чего осаждали в течение 15 минут. После отделения на вакуум-фильтре осадок промывали дистиллированной водой до достижения уровня $\text{pH} \sim 7.0$ и высушивали при комнатной температуре. Отжиг проводили в муфельной печи при 800°C в течение 60 мин. Такой режим отжига бы выбран на основе результатов работ [13, 15].

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр D8-ADVANCE, CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, $2\theta = 10\text{--}80^\circ$). Средний размер кристаллов ($D_{\text{ср}}$, нм) образцов $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$ рассчитывали по формуле Шеррера.

Форму и размер частиц определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, электронный микроскоп JEM-1400).

Реальный качественный и количественный элементный состав образцов исследовали посредством энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) с использованием сканирующего электронного микроскопа FE-SEM S-4800. Количественный элементный состав определяли как среднее для значений, полученных в пяти разных точках каждого образца.

Петля гистерезиса и магнитные характеристики нанопорошков $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.15$ и 0.2) при комнатной температуре, в том числе намагниченность насыщения (M_s), коэрцитивная сила (H_c , Э) и остаточная намагниченность (M_r), были зарегистрированы с помощью магнетометра Microsene EV11 с вибрирующим образцом под действием магнитного поля в диапазоне от $-16\ 000$ до $+16\ 000$ Э.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.15$ и 0.2), полученных методом совместного осаждения, после отжига при 800°C в течение 60 минут. Для образцов со значениями $x = 0, 0.1$ и 0.15 были получены пики, соответствующие стандартным пикам шпинельной фазы CuFe_2O_4 (JCPDS: 04-001-9258; Copper Iron Oxide). На дифрактограмме образца с номинальной степенью допирования $x = 0.2$ помимо пиков фазы со структурой шпинели меди (II) CuFe_2O_4 , присутствуют пики, отвечающие следу-

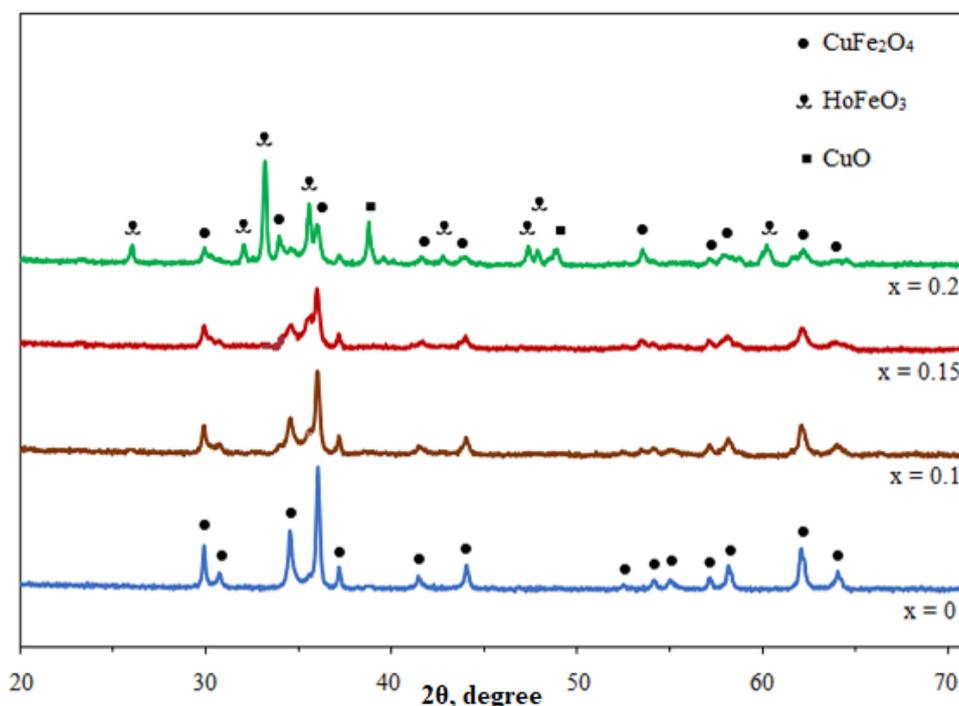


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов номинального состава $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при 800°C в течение 60 мин

ющим фазам: CuO (JCPDS: 04-004-5685; Copper Oxide) и HoFeO_3 (JCPDS: 01-084-8725; Holmium Iron Oxide).

Таким образом, по данным РФА установлен предел допирования феррита – шпинели меди гольмием от $x = 0.15$ до $x = 0.2$ после отжига при 800°C в течение 60 минут. Предельный уровень допирования обусловлен разницей ионных радиусов замещаемого элемента и допанта, причем ионный радиус Ho^{3+} ($r = 1.04 \text{ \AA}$) намного больше, чем ионный радиус Fe^{3+} ($r = 0.65 \text{ \AA}$) [16–17]. Увеличение степени допирования в решетке CuFe_2O_4 приводит к понижению значения угла 2θ для пика с высшей интенсивностью (табл. 1). Это ещё раз свидетельствует об успешном допировании феррита – шпинели меди гольмием и встраивании последнего в решетку CuFe_2O_4 . Анализ размеров кристаллов, определенных по формуле Шеррера [18] по данным рентгено-

ской дифрактометрии, показал уменьшение D_{cp} при повышении степени допирования феррита меди ионами Ho^{3+} от $x = 0$ до $x = 0.15$, с последующим увеличением при $x = 0.2$ (табл. 1). Такая аномалия при $x = 0.2$ может быть связана с фазовой неоднородностью образцов при появлении двух примесных фаз (CuO и HoFeO_3) (рис. 1), что вызывает ошибку расчета по формуле Шеррера. Уменьшение среднего размера кристаллов $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$ (D_{cp}) при повышении содержания катионов Ho^{3+} от $x = 0.0$ до $x = 0.15$ объясняется тем, что замена катионов Fe^{3+} ($r = 0.65 \text{ \AA}$) на катионы Ho^{3+} с большим ионным радиусом ($r = 1.04 \text{ \AA}$) вызывает возрастание дефектности решетки и соответственно повышенные внутренние напряжения, в результате чего тормозится рост кристаллов. Аналогичные результаты наблюдали в работе [19], в которой замена в решетке CuFe_2O_4 ионов Fe^{3+} при допировании ка-

Таблица 1. Характеристики образцов $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_4$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при 800°C в течение 60 мин

Образцы, номинальный состав	$2\theta, ^\circ$	$D_{\text{cp}}, \text{нм}$	$H_c, \text{Э}$	$M_r, \text{эме/г}$	$M_s, \text{эме/г}$
CuFe_2O_4	36.0510	54.6	940.72	13.03	23.64
$\text{CuFe}_{1.9}\text{Ho}_{0.1}\text{O}_4$	36.0301	46.2	1320.11	10.81	21.32
$\text{CuFe}_{1.85}\text{Ho}_{0.15}\text{O}_4$	36.0119	37.8	1501.12	9.15	18.29
$\text{CuFe}_{1.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_4$	35.5868	42.9	1317.82	6.40	13.14

тионами Ce^{3+} ($r = 1.14 \text{ \AA}$) приводит к уменьшению среднего размера кристаллов от 25.36 до 18.53 нм при изменении x от 0.0 до 0.5.

Определение реального элементного состава образцов CuFe_2O_4 и $\text{CuFe}_{1.85}\text{Ho}_{0.15}\text{FeO}_4$ показало, что пики наблюдались только для элементов Cu, Fe, O и Ho, причем содержание их было весьма близко к номинальному составу. Примесей других элементов обнаружено не было (рис. 2).

На рис. 3 представлены ПЭМ-изображения нанопорошков CuFe_2O_4 (А) и $\text{CuFe}_{1.85}\text{Ho}_{0.15}\text{O}_4$ (Б), отожжённых при 800°C в течение 60 мин. Видно, что полученные частицы имеют приблизительно сферическую форму, а их размер составляет 40–70 нм. Частицы в значительной степени агрегированы.

Исследование магнитных характеристик при комнатной температуре показало, что допирова-

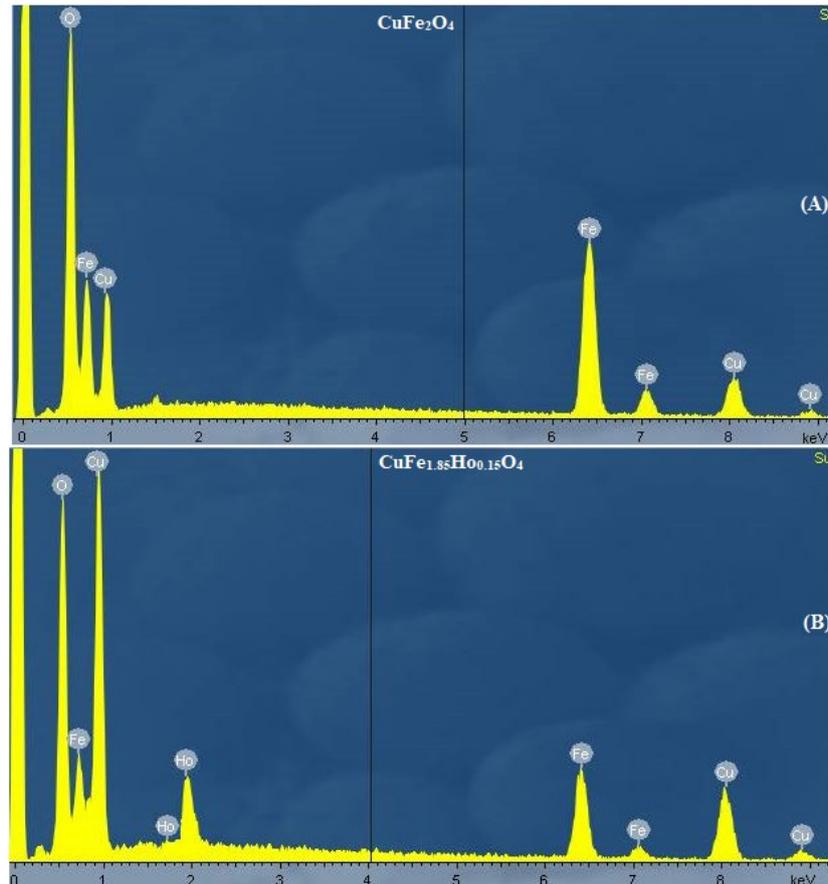


Рис. 2. ЭДС-дифрактограммы образцов CuFe_2O_4 (А) и $\text{CuFe}_{1.85}\text{Ho}_{0.15}\text{O}_4$ (Б), синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при 800°C в течение 60 мин

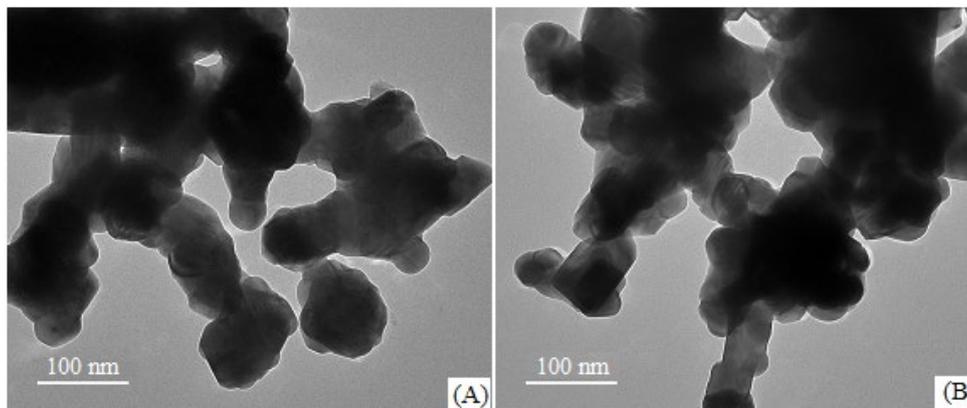


Рис. 3. ПЭМ-изображения наночастиц CuFe_2O_4 (А) и $\text{CuFe}_{1.85}\text{Ho}_{0.15}\text{O}_4$ (Б), синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при 800°C в течение 60 мин

ние Ho^{3+} кристаллической решетки шпинели CuFe_2O_4 повлияло не только на структурные характеристики кристаллов, но и на магнитные свойства нанопорошков $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$ (рис. 4 и табл. 1).

Магнитные параметры, такие как избыточная намагниченность (M_r , эме/г) и намагниченность насыщения (M_s , эме/г) образцов $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$ (номинальный состав $x = 0; 0.1, 0.15$ и 0.2) после отжига при 800°C в течение 60 минут уменьшаются с ростом содержания Ho^{3+} , однако коэрцитивная сила (H_c , Э) увеличивается с ростом содержания допанта. Повышение значений коэрцитивной силы объясняется тем, что увеличение содержания допанта в кристаллах CuFe_2O_4 приводит к повышению их магнитной анизотропии [20–21]. Независимо от содержания допанта, синтезированные нанопорошки $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$ имеют высокие значения магнитных характеристик: $H_c = 940.72 \div 1501.12$ Э, $M_r = 13.03 \div 6.40$ эме/г, $M_s = 23.64 \div 13.14$ эме/г, что открывает перспективы их применения как магнитножестких материалов для изготовления постоянных магнитов или магнитной записи на жестких дисках и лентах [20].

4. Заключение

Синтезированы нанопорошки ферритов $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1$ и 0.15) простым методом

соосаждения, осадитель – 5%-й водный раствор NaOH. Полученные образцы $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$ после отжига осадков при 800°C в течение 60 минут имеют средний размер частиц $40\text{--}70$ нм. Предел допирования Ho^{3+} феррита-шпинели CuFe_2O_4 обнаружен при номинальном значении $x = 0.15$. Уменьшение среднего размера (D_{cp}) кристаллов $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$ при повышении содержания катионов Ho^{3+} от $x = 0.0$ до $x = 0.15$ объясняется тем, что замена катионов Fe^{3+} ($r = 0.65 \text{ \AA}$) на катионы Ho^{3+} с большим ионным радиусом ($r = 1.04 \text{ \AA}$) вызывает возрастание дефектности решетки и соответственно повышенные внутренние напряжения, в результате чего тормозится рост кристаллов. Синтезированные наночастицы $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$ характеризуются большими величинами коэрцитивной силы и избыточной намагниченности и соответственно являются магнитножесткими материалами.

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

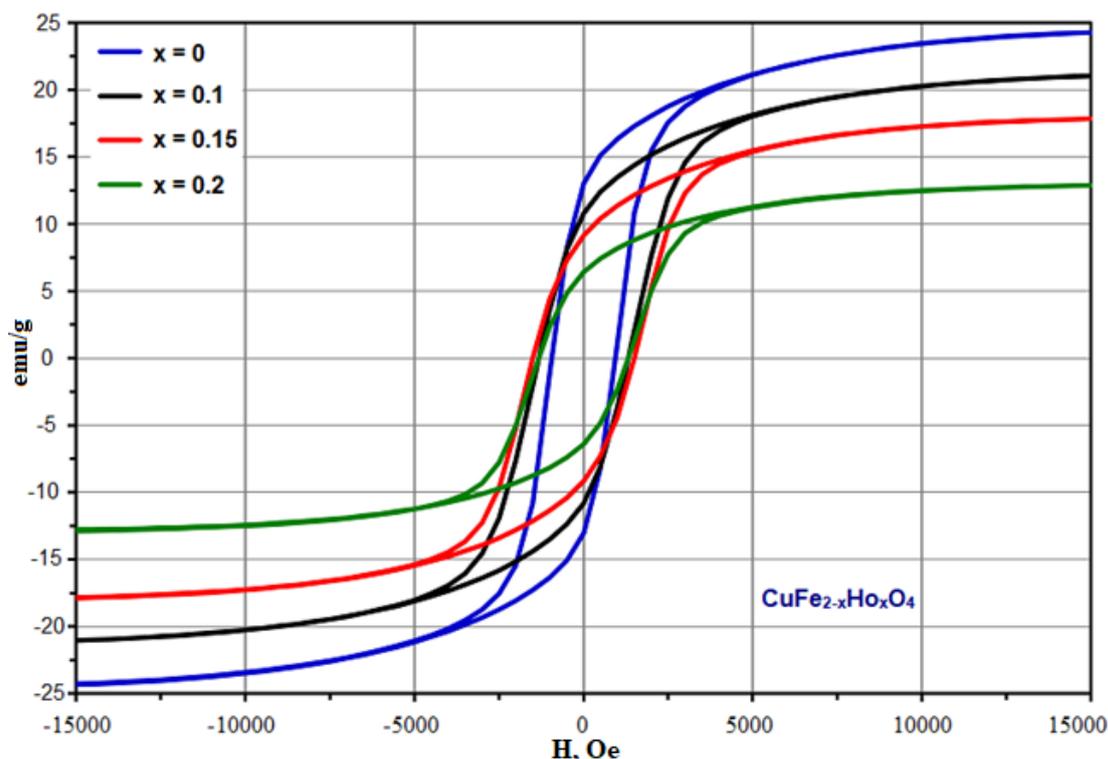


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности нанопорошков $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при 800°C в течение 60 мин

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

Список литературы

1. 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 $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$, синтезированных золь-гель методом. *Журнал неорганической химии*. 2017;62(3): 275–282. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17030084>
2. Bahadur A., Hussain W., Iqbal S., Ullah F., Shoab M., Liu G., Feng K. A morphology controlled surface sulfurized CoMn_2O_4 microspike electrocatalyst for water splitting with excellent OER rate for binder-free electrocatalytic oxygen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021;20(9): 12255–12264. <https://doi.org/10.1039/D0TA09430G>
3. Бережная М. В., Миттова И. Я., Перов Н. С., Альмяшева О. В., Нгуен А. Т., Миттова В. О., Бессалова В. В., Вирютина Е. Л. Формирование нанопорошков феррита иттрия, допированного цинком, золь-гель методом. *Журнал неорганической химии*. 2018;63(6): 706–711. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18060077>
4. Nguyen A. T., Phan P. H. N., Mittova I. Ya., Knurova M. V., Mittova V. O. The characterization of nanosized ZnFe_2O_4 material prepared by coprecipitation. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2016;7(3): 459–463. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-3-459-463>
5. Буи Х. В., Нгуен А. Т. Золь-гель синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства нанокристаллического ортоферрита празеодима. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 196–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3429>
6. Ngo T. P. H., Le T. K. Polyethylene glycol-assisted sol-gel synthesis of magnetic CoFe_2O_4 powders as photo-fenton catalysts in the presence of oxalic acid. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2018;88: 211–219. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4783-y>
7. Huynh M. M., Do D. P., Tran T. N., Nguyen H. K. H., Tran Q. H., Luu T. X. T., Le T. K. Synthesis of magnetic $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ catalysts for the aerobic oxidation synthesis of p-hydroxybenzaldehyde. *Catalysis Letters*. 2018;148: 924–932. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2293-0>
8. Sivakumar P., Ramesh R., Ramanand A., Ponunusamy S., Muthamizhchelvan C. Synthesis and characterization of NiFe_2O_4 nanoparticles and nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;563: 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.077>
9. Hamid A., Niloofar S., Samane A., Samira G., Mohammad M. G., Ayat M., Nasibeh T. Nanocrystalline $\text{CuFe}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$: synthesis, characterization and its photocatalytic degradation of methyl orange. *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*. 2016;27: 4689–493. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4347-2>
10. Kesavan G., Nataraj. N., Chen S. M., Lin L. H. Hydrothermal synthesis of NiFe_2O_4 nanoparticles as an efficient electrocatalyst for the electrochemical detection of bisphenol A. *New Journal of Chemistry*. 2020;44: 7698–7707. <https://doi.org/10.1039/D0NJ00608D>
11. Douaa B., Muthafar F. A. H., Farah T. M. N. Structural and electrical properties of $\text{CuLa}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_4$ ferrites. *Iraqi Journal of Physics*. 2013;11(21): 102–109. Available at: <https://www.iasj.net/iasj/article/88008>
12. Hosseini S. A. Morphologies and magnetic properties of dysprosium doped copper ferrite by changing the types of chelating agent. *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*. 2017;28: 1086–1091. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5632-9>
13. Nguyen A. T., Nguyen T. D., Mittova V. O., Berezhnaya M. V., Mittova I. Ya. Phase composition and magnetic properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocrystals with spinel structure, synthesized by Co-precipitation. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2017;8(3): 371–377. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-3-371-377>
14. Фам Т. Х. З., Нгуен А. Т. 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.2021.23/3680>
15. 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>
16. Housecroft C. E., Sharpe A. G. *Inorganic Chemistry, 2nd edition*. Pearson: Prentice Hall; 2005. 987 p.
17. Vo Q. M., Mittova V. O., Nguyen V. H., Mittova I. Ya., Nguyen A. T. Strontium doping as a means of influencing the characteristics of neodymium orthoferrite nanocrystals synthesized by coprecipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021;32: 26944–26954. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07068-x>
18. Mehdi R. N., Mohsen B., Ali S. N., Mansoureh R. J. Nanocrystalline Ce-doped copper ferrite: synthesis, characterization, and its photocatalyst application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016;26: 11691–11697. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5305-8>
19. Elayakumar K., Manikandan A., Dinesh A., Thanrasu K., Kanmani K. R., Thilak R. K., Slimani Y.,

Jaganathan S. K., Baykal A. Enhanced magnetic property and antibacterial biomedical activity of Ce^{3+} doped CuFe_2O_4 spinel nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019;478: 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.108>

20. Cullity B. D., Graham C. D. *Introduction to Magnetic Materials, 2nd ed.* Canada: John Wiley & Sons, Inc., Publication; 2009. 568 p.

21. Nguyen A. T., Pham L. T., Mittova I. Ya., Mittova V. O., Nguyen T. T. L., Nguyen V. H., Bui X. V. Co-doped NdFeO_3 nanoparticles: synthesis, optical and magnetic properties study. *Nanomaterials*. 2021;11: 937. <https://doi.org/10.3390/nano11040937>

Информация об авторах

Хоанг Бао Ханг, студент 3-го курса химического факультета, Педагогический университет Хошимина (Хошимин, Вьетнам).

<https://orcid.org/0000-0001-9029-1443>
hoangbaokhanhhcmue@gmail.com

Миттова Валентина Олеговна, к. б. н., доцент кафедры клинической лабораторной диагностики Воронежского государственного медицинского университета имени Н. Н. Бурденко Министерства здравоохранения Российской Федерации (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9844-8684>
vmittova@mail.ru

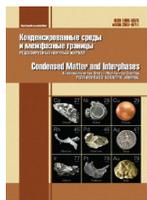
Нгуен Ань Тьен, к. х. н., доцент, заведующий кафедрой неорганической химии, Педагогический университет (Хошимин, Вьетнам).

<https://orcid.org/0000-0002-4396-0349>
tienna@hcmue.edu.vn

Фам Тхи Хонг Зуен, магистр х. н., преподаватель Института прикладных технологий, Университет Тху Дау Мот (провинция Биньзыонг, Вьетнам).

<https://orcid.org/0000-0002-7350-0634>
duyenpth@tdmu.edu.vn

Поступила в редакцию 10.01.2022; одобрена после рецензирования 28.01.2022; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.

**Оригинальные статьи**

Научная статья

УДК 620.179.152:696

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9062>**Исследование влияния многокомпонентной добавки на структурообразование и твердение цементных композитов****М. А. Шведова** ✉, **О. В. Артамонова**, **Г. С. Славчева***Воронежский государственный технический университет,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация***Аннотация**

Разработка и применение многокомпонентных добавок полифункционального действия для цементных композитов является актуальным направлением, так как использование таких добавок позволяет регулировать и реологические свойства свежеприготовленной смеси, и физико-механические характеристики готового композита.

В данной работе для модифицирования цементных композиционных материалов на основе песка и известняковой муки предложена многокомпонентная полифункциональная добавка состава «наночастицы SiO₂ – суперпластификатор – полипропиленовое волокно». Рассмотрены особенности влияния данной добавки на технологические характеристики смесей (пластичность и формоустойчивость), процессы схватывания, гидратации, структурообразования и набора прочности композиционных материалов.

Показано, что введение данной добавки позволяет повысить предел пластичности и структурную прочность, снизить относительные пластические деформации цементной смеси на стадии изготовления. Одновременно данная добавка способствует ускорению процессов схватывания, гидратации и набора прочности цементных композитов. Доказано, что повышение прочности обусловлено формированием плотной структуры гидратных новообразований цементирующего вещества, образованной фазами низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция различного состава и морфологии, а также отсутствием фазы порландита.

Оптимальное соотношение показателей пластичности, формоустойчивости цементных смесей и прочности композитов, полученных с применением исследованной добавки, на их основе позволяет рекомендовать ее для использования в инновационной технологии строительной 3D-печати.

Ключевые слова: цементные системы твердения, модифицирование, структурообразование, полифункциональные добавки, реологические характеристики, прочность на сжатие

Благодарности: Экспериментальные исследования проводились с использованием специализированного оборудования Центра коллективного пользования им. профессора Ю. М. Борисова Воронежского государственного технического университета, который частично поддерживается Министерством науки и образования Российской Федерации, проект № 075–15–2021–662.

Для цитирования: Шведова М. А., Артамонова О. В., Славчева Г. С. Многокомпонентные добавки для модифицирования цементных композитов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 116–128. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9062>

For citation: M. A. Shvedova, O. V. Artamonova, G. S. Slavcheva Investigation of the effect of a multicomponent additive on the structure formation and hardening of cement composites. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 116–128. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9062>

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

© Шведова М. А., Артамонова О. В., Славчева Г. С., 2022



1. Введение

Появление и развитие новых строительных технологий, таких как строительство уникальных высотных зданий и сооружений, 3D-печать в строительстве, требует усовершенствования существующих и создания новых композиционных материалов на основе цемента, которые должны обладать комплексом определенных свойств. Так, на начальном этапе свежеприготовленная смесь должна обладать заданными показателями технологичности. В частности, для инновационного процесса 3D-печати принципиальное значение имеют такие показатели технологичности как пластичность, формоустойчивость, ускоренные сроки схватывания, необходимые для реализации и создания строительного объекта при безопалубочной послойной печати, а готовый композиционный материал должен иметь высокие физико-механические показатели (плотность, прочность на сжатие, прочность на изгиб, морозостойкость и т. п.) для обеспечения нормативного срока службы возводимого здания или сооружения.

Для создания таких композиционных материалов необходимо направленное управление их структурообразованием на каждом масштабном уровне (микро-, ультрамикро- и наноуровень) [1], и, соответственно, на каждой стадии эволюционного маршрута формирования твердой фазы в цементной системе твердения – зарождение фазы, рост частиц, их агломерация и самопроизвольное структурообразование [2]. Разнообразие существующих рецептурно-технологических факторов (химико-минералогический состав исходных компонентов, отношение массы воды к массе цемента, механо-химическая активация вяжущего, условия и режимы перемешивания, использование химических добавок, в частности, нанодобавок), позволяет управлять формированием структуры цементной системы твердения на различных масштабных уровнях (от нано- до микро-) [3].

Наиболее простым и доступным фактором управления структурой цементного композита представляется использование химических добавок различной природы (неорганической и органической), морфологии и дисперсности. Наиболее часто в качестве неорганических добавок используются активные минеральные добавки, например, микрокремнезем, микроглинозем, метакаолин [4], а также продукты химического синтеза, например, нитрат, нитрит и хлорид кальция, натриевое жидкое стекло,

хлорид аммония [5] и т. п. Различные поверхностно-активные вещества, в частности, супер- и гиперпластификаторы, являются типичными представителями органических добавок [5, 6]. Кроме того, для улучшения физико-механических свойств цементных композитов все чаще используются дисперсноармирующие компоненты – полипропиленовые, стеклянные, базальтовые или стальные волокна [7–9].

Вышеперечисленные индивидуальные добавки участвуют в структурообразовании цементных систем твердения на различных масштабных уровнях и поэтому оказывают избирательное действие на свойства цементного композита. В связи с этим актуальными является исследование использования многокомпонентных полифункциональных добавок, включающих в свой состав неорганический, органический и микроармирующий компоненты, что будет определять полифункциональность и аддитивность их действия при получении готового композита.

Для обеспечения максимальной эффективности многокомпонентной добавки необходимо осуществлять подбор неорганического компонента в соответствии с условиями молекулярного, морфологического и топологического отбора [10]. Это значит, что кристаллохимическое строение частиц компонента должно быть близким к таковым для минералов цементного клинкера, что позволит им сформировать оптимальную кристаллическую структуру материала (более плотную, с меньшим количеством пор и пустот). Для цементных систем твердения таким условиям будут отвечать добавки на основе аморфного диоксида кремния. Это подтверждается как литературными данными [11–15], так и результатами собственных исследований [16, 17]. При этом частицы SiO_2 , входящие в состав многокомпонентных добавок, могут обладать различной дисперсностью (микро-, ультра- и нано-). Стоит отметить, что наноразмерные частицы SiO_2 влияют на формирование структуры цементных систем твердения на стадии зарождения частиц твердой фазы (наноуровень). В качестве органического компонента добавки целесообразно использовать суперпластификатор, который будет предотвращать рост и агломерацию частиц SiO_2 , а также решать сложную технологическую задачу по их равномерному распределению в объеме цементной системы [16]. Таким образом, действие суперпластификатора будет проявляться на ультрауровне формирования структуры композита. В качестве ми-

кроармирующего компонента можно использовать различные виды волокон, которые будут способствовать дополнительному упрочнению цементного композита на микроуровне за счет препятствия распространению образующихся трещин в процессе самопроизвольного структурообразования.

В данной работе для модифицирования цементных композитов предлагается использовать многокомпонентную полифункциональную добавку состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно». Ранее в собственных исследованиях [16] было установлено, что добавка состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор» оказывает положительное влияние на процессы гидратации, структурообразования и набора прочности цементных систем без наполнителей и заполнителей.

Таким образом, цель данной работы состояла в исследовании влияния многокомпонентной полифункциональной добавки состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно» на реологические характеристики, процессы схватывания, гидратации, структурообразования и набора прочности цементных композиционных материалов на основе кварцевого песка и известняковой муки.

2. Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальных исследований были получены модифицированные цементные системы, исходными компонентами которых являлись портландцемент (Ц) марки ЦЕМ I 42.5 (ГОСТ 31108-2016), техническая вода (В) (ГОСТ 23732-2011), суперпластификатор (СП) на основе поликарбоксилатных эфиров марки Sika® ViscoCreat® T100. В качестве наполнителя использовалась известняковая мука (ИМ) с содержанием CaCO_3 не менее 95 % (ГОСТ 32761-2014). Размер частиц известняковой муки составляет от 2 до 55 мкм. В качестве заполнителя использовался кварцевый песок (П) с модулем крупности $M_k \leq 1.25$ (ГОСТ 8736-2014).

В качестве модификатора использовали комплексную наноразмерную добавку (КНД) состава частицы SiO_2 – СП Sika® ViscoCreat® T100 ($\omega(\text{SiO}_2) = 0.01$ %, $\omega(\text{СП}) = 0.2$ % от массы цемента) со средним размером частиц SiO_2 5–10 нм, полученную золь-гель синтезом по методике, подробно изложенной в работе [10]. Стоит отметить, что такой модификатор представляет собой жидкость затворения. В качестве арми-

рующего компонента использовали полипропиленовое волокно (ВЛ) марки SikaFiber® PPM-12 (ISO 9001:2008, EN 14889-2:2008) длиной 12 мм. Его содержание составляло 0.5 % от массы цемента. Для получения многокомпонентной полифункциональной добавки дополнительно необходимое количество суперпластификатора добавляли к жидкости затворения и тщательно перемешивали. Далее в полученный раствор добавляли полипропиленовое волокно и еще раз перемешивали.

Цементные системы состава Ц – В – СП – КНД – П, Ц – В – СП – КНД – П – ВЛ, Ц – В – СП – КНД – ИМ, Ц – В – СП – КНД – ИМ – ВЛ были получены путем перемешивания в смесителе сухих компонентов (цемент, песок или цемент, известняковая мука) с полученной многокомпонентной полифункциональной добавкой в течение 3 мин. При получении вязкопластичных смесей массовые соотношения Ц : ИМ и Ц : П составляли 1 : 1 и 1 : 1.25 соответственно. Водоцементное отношение (отношение массы воды к массе цемента – рецептурно-технологический параметр, В/Ц) в системах с песком составляло 0.26, а системах с известняковой мукой – 0.37. Указанные соотношения являются оптимальными и были определены экспериментально из предварительно проведенных исследований. В качестве эталонной системы была принята система Ц – В – СП – КНД (В/Ц = 0.24).

Реологическое поведение полученных вязкопластичных смесей оценивали методами сдавливающей реометрии [18–20]. Для осуществления сдавливающих тестов из цементного теста изготавливали образцы-цилиндры, радиус которых R был равен их высоте $h_0 = 25$ мм. Испытания проводили с помощью универсальной напольной гидравлической испытательной системы «INSTRON 5982».

Для оценки пластичности смесей сдавливающий тест проводили с постоянной скоростью деформирования 5 мм/с [18]. Полученные в процессе испытаний кривые «нагрузка N – перемещение Δ » интерпретировались в виде кривых зависимости приведенной нагрузки F_i^* от относительного изменения высоты образца h_i/R :

$$F_i^* = \frac{Ph_i}{\pi R^2},$$

где $h_i = (h_0 - \Delta)$, h_0 – начальная высота образца, Δ – перемещение в i -тый момент времени, величина R принималась постоянной и равной радиусу образца в начале испытания.

В первой точке перегиба полученных экспериментальных кривых рассчитывались величины на оценки предела пластичности $K_i(I)$:

$$K_i\left(\frac{h}{R}\right) = \frac{\sqrt{3}}{2} F^*.$$

Для оценки формоустойчивости проводился сдавливающий тест с постоянной скоростью нагружения $v = 0.5$ Н/с [19, 20]. В процессе экспериментальных исследований получали кривые «относительное перемещение Δ – время t », «нагрузка N – относительное перемещение Δ », по которым рассчитывали значения структурной прочности цементных систем в моменты, соответствующие началу деформирования и началу трещинообразования образцов по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{\pi R^2}.$$

В результате пластичность и формоустойчивость смесей в условиях, моделирующих действие сжимающих напряжений при экструзии и послойной укладке, оценивались согласно следующим критериям:

- оценка предела пластичности $K_i(I)$;
- структурная прочность σ_0 в момент начала деформирования, которая отвечает за способность системы сопротивляться деформированию при нагружении;
- пластическая прочность $\sigma_{пл}$ и величина относительных пластических деформаций $\Delta_{пл}$ в момент начала трещинообразования, характеризующие способность системы деформироваться без разрушения.

Стоит отметить, что оптимальные значения критериев пластичности и формоустойчивости для вязко-пластичных цементных смесей были определены в работе [20] и составляют: $K_i(I) = 1.0$ – 2.5 кПа, $\sigma_0 = 3$ – 5 кПа, $\sigma_{пл} = 30$ – 40 кПа, $\Delta \leq 0.05$ мм/мм.

Кинетику схватывания полученных вязко-пластичных систем изучали пенетрометрическим методом [21]. Значение $P_{пл}$ рассчитывали, как приведенную величину сопротивления пенетрации:

$$P_{пл} = \frac{4N}{\pi d^2},$$

где N – сопротивление пенетрации смеси при погружении плунжера стандартного диаметра на глубину 5 мм, кН; d – диаметр плунжера, м². Погрешность данного метода составляет 10 %.

Фазовый состав цементного камня определяли методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр ARL X'TRA, CuK_α -излучение, $\lambda = 1.541788$ Å). Полученные данные обрабатывали при помощи комплекса компьютерных программ PDWin 4.0 [22]. Значение степени гидратации модифицированных цементных систем твердения рассчитывали по содержанию фазы алита $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) путем сравнения их рентгенограмм с рентгенограммой исходного цементного клинкера [23]:

$$C_i(\text{C}_3\text{S}) = \left(1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0}\right) \times 100 \%,$$

где $I_{\text{мод}}$ – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2.75$ Å фазы C_3S образцов разного состава по видам добавки и срокам гидратации цемента; I_0 – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2.75$ Å фазы C_3S исходного цемента.

Оценку микроструктуры цементного камня проводили с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-7001F).

Кинетику набора прочности исследуемых цементных систем твердения определяли путем разрушения образцов-кубов размером $5 \times 5 \times 5$ см на испытательной машине INSTRON Sates 1500HDS. Для обеспечения статистической достоверности результатов физико-механических испытаний число образцов в сериях составляло 6. Погрешность измерения составляла 0.5 %.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Пластичность и формоустойчивость модифицированных систем

На рис. 1 представлены кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h_i/R .

Для исследуемых цементных систем характерны два типа кривых. Системы Ц–В–СП–КНД–П, Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ и Ц–В–СП–КНД–ИМ имеют горизонтальный участок между двумя точками перегиба, характерный для вязкопластического течения перед разрушением структуры. Кривые систем Ц–В–СП–КНД и Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ являются практически горизонтальными и не имеют выраженного участка пластичности. При этом значение предела пластичности $K_i(I)$ (табл. 1) для системы с кварцевым песком по сравнению с эталонной системой повышается в 2.3 раза, а в системе с карбонатной мукой уменьшается в 1.6 раза. В микроармиро-

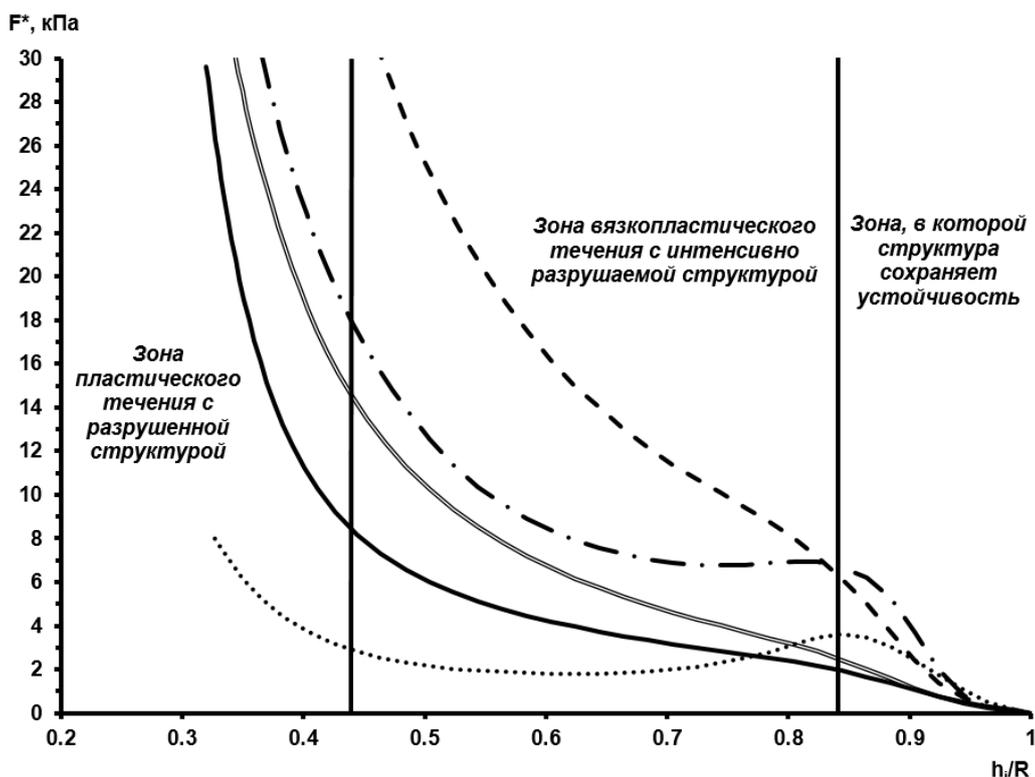


Рис. 1. Кривые зависимости приведенной нагрузки F^* от относительного изменения высоты образца h/R . Обозначено: — Ц-В-СП-КНД; •••• — Ц-В-СП-КНД-П; - - - - Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ; - · - · - Ц-В-СП-КНД-ИМ; = - Ц-В-СП-КНД-ИМ-ВЛ

Таблица 1. Реологические характеристики модифицированных цементных систем

Система	Оценка предела пластичности $K_i(D)$, кПа	Структурная прочность σ_0 , кПа	Пластическая прочность $\sigma_{пл}$, кПа	Относительные пластические деформации $\Delta_{пл}$, мм/мм
Ц-В-СП-КНД	1.42	1.64	41.20	0.13
Ц-В-СП-КНД-П	3.28	1.17	57.80	0.07
Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ	3.66	5.44	26.75	0.03
Ц-В-СП-КНД-ИМ	0.90	1.43	42.48	0.14
Ц-В-СП-КНД-ИМ-ВЛ	1.54	3.04	40.75	0.07

ванных цементных системах значения предела пластичности увеличиваются – в системе Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ – в 2.6 раза, а в системе Ц-В-СП-КНД-ИМ-ВЛ – в 1.1 раза.

В ходе экспериментальных исследований формоустойчивости исследуемых систем были получены два вида кривых – «относительное перемещение Δ – время t » (рис. 2а) и «относительное перемещение – нагрузка σ » (рис. 2б). Для первого вида кривых характерны три участка – «зона устойчивости», которая характеризует отсутствие деформаций при действии нагрузок; «зона пластического деформирования», которая характеризует способность системы деформиро-

ваться без разрушения, и «зона трещинообразования», в которой происходит трещинообразование перед полным разрушением структуры. На кривых «относительное перемещение – нагрузка σ » момент появления микротрещин в системах соответствует резкому падению нагрузки.

Анализ полученных результатов позволил установить, что исследуемые системы обладают показателями формоустойчивости (σ_0 , $\sigma_{пл}$, $\Delta_{пл}$ табл. 1), близкими к оптимальным [20].

При этом наибольшей структурной прочностью обладают системы Ц-В-СП-КНД-ИМ-ВЛ и Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ. В данных системах значения σ_0 повышаются в 2.1 и 4.6 раза соот-

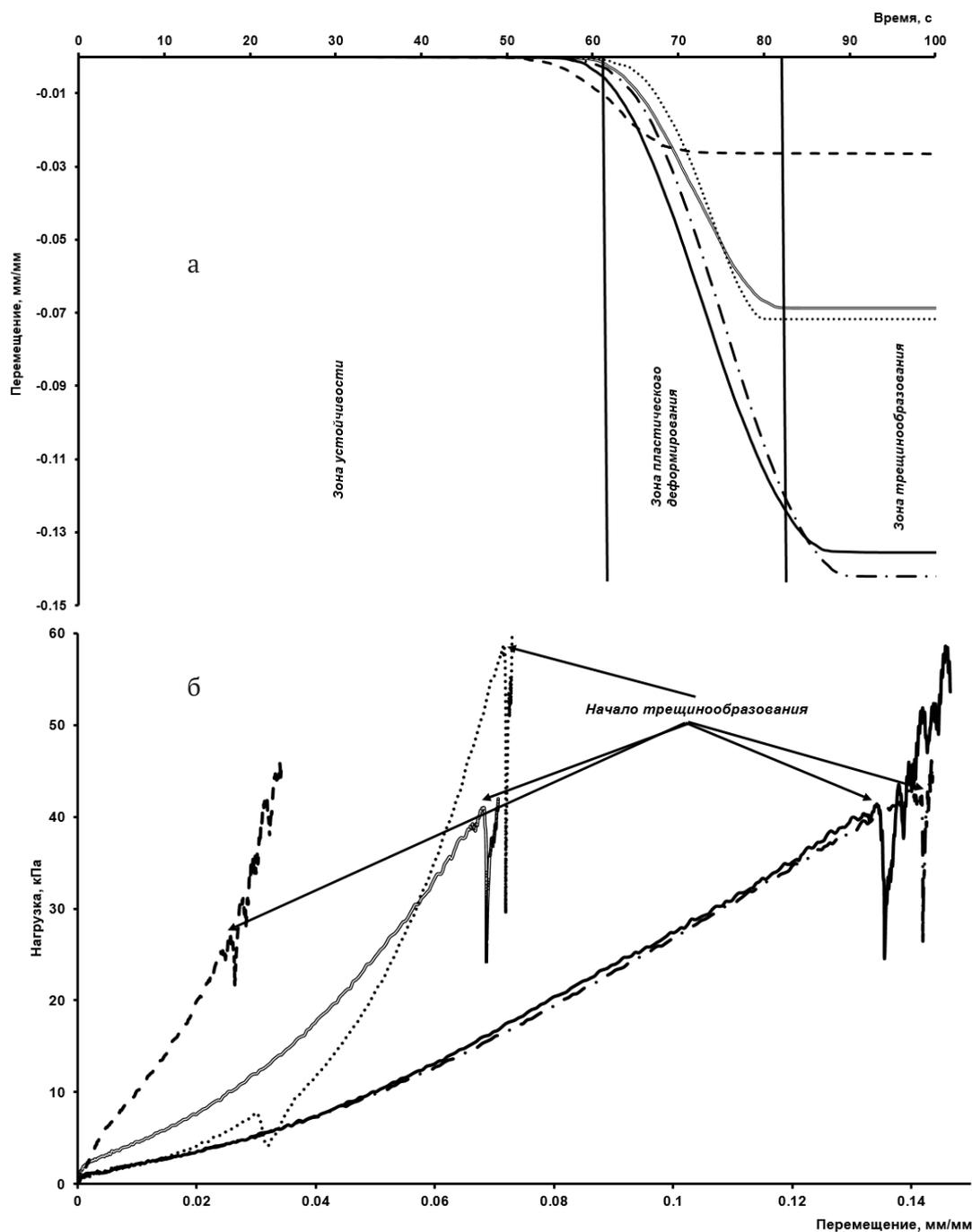


Рис. 2. Кривые зависимости а) «относительное перемещение Δ – время t »; б) «нагрузка σ – относительное перемещение Δ ». Обозначено: — – Ц-В-СП-КНД; •••• – Ц-В-СП-КНД-П; - - - - Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ; -•-•-• - Ц-В-СП-КНД-ИМ; = - Ц-В-СП-КНД-ИМ-ВЛ

ответственно по сравнению с этими же системами без волокна. Стоит отметить, что значения максимальной структурной прочности и минимальных пластических деформаций достигаются в системе Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ и составляет 5.44 кПа и 0.03 мм/мм соответственно.

Влияние КНД на реологическое поведение исследуемых систем состоит в том, что нано-

размерные частицы SiO_2 способствуют интенсификации процессов растворения и гидратации клинкерных минералов, в результате чего может повышаться ионная сила дисперсионной среды, что приведет к её деструктурированию и частичному снижению структурной прочности цементной системы. В тоже время суперпластификатор, входящий в состав КНД, за счет моно-

и полимолекулярной адсорбции на поверхности частиц цементного клинкера уменьшает их межфазную энергию, вследствие чего происходит их диспергирование. При этом высвобождается часть иммобилизованной воды, что обеспечивает повышение пластичности смеси и, соответственно, некоторое снижение структурной прочности. Очевидно, что полипропиленовое волокно придает цементным системам дополнительную жесткость, что приводит к понижению их пластичности, повышению структурной прочности и снижению относительных пластических деформаций.

Стоит отметить, что на реологические характеристики исследуемых цементных систем оказывает влияние не только используемая КНД, но также вид и дисперсность компонентов, используемых в качестве заполнителя и наполнителя. Применяемые в работе кварцевый песок и известняковая мука представляют собой вещества полифракционного состава, различающиеся по кристаллохимической природе и дисперсности. Кварцевый песок в силу относительно большого размера своих частиц, размещаясь между зернами цементного клинкера, создает более плотную пространственную упаковку частиц твердой фазы, что приводит к повышению жесткости цементной системы. Известняковая мука способствует снижению предела пластичности и, соответственно, агрегативной устойчивости це-

ментных систем. Это обусловлено тем, что, во-первых, она имеет более мелкий размер частиц по сравнению с песком. Во-вторых, данные частицы обладают достаточно активной поверхностью и способны к формированию полимолекулярных слоев адсорбированной воды, что приводит к повышению пластичности цементной системы.

Таким образом, по показателям пластичности и формоустойчивости наномодифицированная цементная система с известняковой мукой является достаточно пластичной и склонной к течению, а с кварцевым песком – более жесткой. Стоит отметить, что введение полипропиленового волокна позволяет повысить предел пластичности ($K_i(I)$) в 1.1 и 2.6 раза, структурную прочность (σ_0) в 2.1 и 4.6 раза и понизить относительные пластические деформации ($\Delta_{пл}$) в 2 и 2.3 раза в системах с кварцевым песком и известняковой мукой, соответственно. При этом приемлемые значения критериев пластичности и формоустойчивости ($K_i(I) = 1.54$ кПа, $\sigma_0 = 3.04$ кПа, $\Delta_{пл} = 0.07$ мм/мм) достигаются в системе Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ.

3.2. Кинетика раннего структурообразования модифицированных цементных систем твердения

Согласно полученным результатам (рис. 3) начало процесса схватывания исследуемых це-

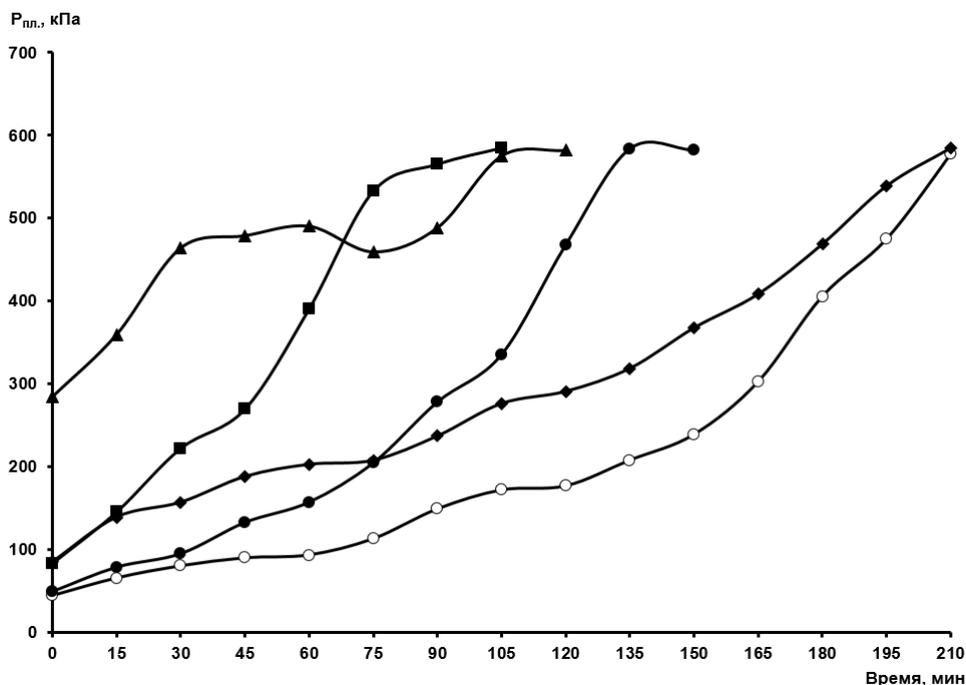


Рис. 3. Кривые зависимости пластической прочности исследуемых цементных систем твердения от времени. Обозначено: ○ – Ц–В–СП–КНД; ◆ – Ц–В–СП–КНД–П; ▲ – Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ; ● – Ц–В–СП–КНД–ИМ; ■ – Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ

ментных систем твердения изменяется от 105 до 210 минут.

Наиболее быстро процессы схватывания протекают в системах Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ и Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ. Значения пластической прочности 582 – 585 кПа, соответствующие началу схватывания, в данных системах достигаются через 105 и 120 минут, соответственно. В системе Ц–В–СП–КНД–ИМ аналогичные значения $P_{пл}$ достигается через 150 минут, а в системах Ц–В–СП–КНД и Ц–В–СП–КНД–П – через 210 минут.

Влияние КНД на процессы схватывания цементных систем будут определяться совместным действием входящих в её состав компонентов. Так, суперпластификатор способствует повышению пластичности цементных систем. Механизм его действия был рассмотрен выше. В тоже время наноразмерные частицы SiO_2 , благодаря высоким значениям своей поверхностной энергии, выступают и в роли готовых центров кристаллизации и одновременно могут принимать непосредственное химическое участие в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений. При этом совместно с действием полипропиленового волокна это приводит к увеличению значений пластической прочности и

ускорению процессов схватывания.

Стоит отметить, что процессы схватывания наиболее быстро протекают в наномодифицированной системе с известняковой мукой, а система на основе кварцевого песка обладает меньшими значениями пластической прочности не зависимо от наличия в системе полипропиленового волокна. Вероятно, это обусловлено тем, что более мелкий размер зерен известняковой муки позволяет получить максимально возможную в данных условиях плотность упаковки частиц дисперсной фазы, что совместно с действием КНД способствует ускорению процесса схватывания цементной системы твердения.

3.3. Фазовый состав и микроструктура исследованных систем

По данным рентгенодифрактометрического анализа (табл. 2) после 28 суток твердения для исследованных систем характерны достаточно высокие значения степеней гидратации (C_r) – от 88 до 93 %. Наибольшее значение C_r равное 93 % достигается в эталонной системе Ц–В–СП–КНД.

Для цементных систем с кварцевым песком доминирующей фазой является кварц (SiO_2), а для систем с известняковой мукой – карбонат

Таблица 2. Фазовый состав и степень гидратации исследуемых цементных систем (продолжительность твердения 28 суток)

Система	C_r , %	Фазовый состав
Ц–В–СП–КНД	93	$(CaO)_x \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$ $xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$ $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$
Ц–В–СП–КНД–П	89	SiO_2 $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ $(CaO)_x \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$ $xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$
Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ	90	SiO_2 $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ $(CaO)_x \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$ $xCaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$
Ц–В–СП–КНД–ИМ	88	$CaCO_3$ $3CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$
Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ	88	$CaCO_3$ $3CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$

кальция (CaCO₃) (рис. 4, табл. 2). Основными гидратными фазами эталонной системы и систем с кварцевым песком являются низко- и высокоосновные гидросиликаты кальция состава (CaO)_x·SiO₂·zH₂O, xCaO·SiO₂·zH₂O, CaO·SiO₂·H₂O и 2CaO·SiO₂·H₂O.

Фазовый состав цементных систем с известняковой мукой представлен высоко- и низкоосновным гидросиликатами кальция (3CaO·SiO₂·H₂O и CaO·SiO₂·H₂O соответственно), а также небольшим количеством фазы гидрокарбоалюмината кальция 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O.

Таким образом, вид заполнителя и наполнителя не влияет на степень гидратации исследуемых систем, но оказывает существенное влияние на фазовый состав продуктов гидратации. Кварцевый песок в силу своей инертности не принимает участия в реакциях гидратации и формирования новообразований цементного камня, а известняковая мука за счет относительно активной поверхности своих частиц способна частично участвовать в гетерогенных процессах фазообразования с образованием соединения 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O. Стоит отметить,

что карбонат кальция способен вступать во взаимодействие с алуминатной составляющей портландцементного клинкера при условии, что существует избыток ионов кальция.

Стоит отметить, что во всех исследуемых системах отсутствует фаза портландита (Ca(OH)₂). Это, вероятно, обусловлено тем, что наноразмерные частицы SiO₂ способны к проявлению пуццоланового эффекта – благодаря своему размеру и высокой поверхностной энергии они способны связывать свободный гидроксид кальция в низко- и высокоосновные гидросиликаты кальция. При этом в исследуемых системах свободный Ca(OH)₂ может образовываться в двух случаях – в результате реакции гидратации алита (и в системах с кварцевым песком, и в системах с известняковой мукой), а также в результате реакции образования гидрокарбоалюмината кальция (в системах с известняковой мукой). При этом происходят следующие химические превращения:

1) *растворение и гидратация алита и трехкальциевого алюмината:*

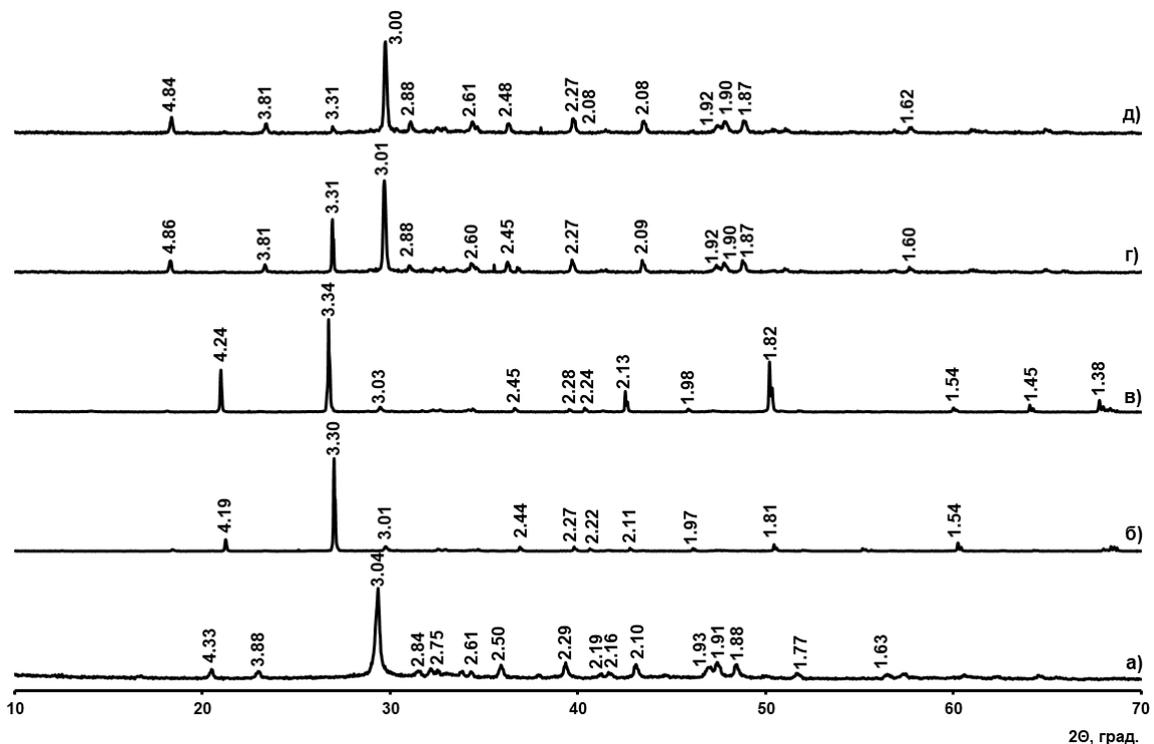
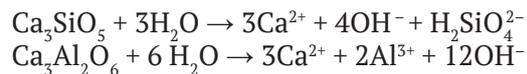
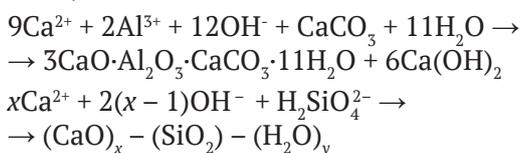


Рис. 4. Рентгенограммы исследуемых цементных систем твердения. Обозначено: а) Ц–В–СП–КНД; б) Ц–В–СП–КНД–П; в) Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ; г) Ц–В–СП–КНД–ИМ; д) Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ SiO₂ (*d* = 4.25, 3.35, 2.45, 1.82, 1.38 Å); CaCO₃ (*d* = 3.34, 3.03, 2.28, 2.07, 1.59 Å); (CaO)_x·SiO₂·zH₂O (*d* = 3.05, 2.93, 2.31, 1.67, 1.62 Å); xCaO·SiO₂·zH₂O (*d* = 3.06, 2.80, 2.65, 2.14, 2.06 Å); CaO·SiO₂·H₂O (*d* = 4.24, 3.01, 2.78, 2.50, 1.89 Å); 2CaO·SiO₂·H₂O (*d* = 2.92, 2.75, 1.93, 1.86, 1.75 Å); 3CaO·SiO₂·H₂O (*d* = 3.26, 3.01, 2.88, 2.47, 2.08 Å); 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O (*d* = 3.78, 2.85, 2.52, 2.34, 2.09 Å)

2) *формирование гидрокарбоалюмината кальция и низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция:*



Данные рентгенодифрактометрических исследований коррелируют с данными СЭМ (рис. 5).

Во всех исследуемых системах происходит формирование достаточно плотной структуры с большим числом контактов срастания и прорастания между кристаллитами. При этом для эталонной системы Ц–В–СП–НД характерно формирование преимущественно аморфно-кристаллической структуры из рыхлого тоберморитоподобного геля (рис. 5а). Микроструктура цементных систем с песком и известняковой мукой (рис. 5б, в) является более закристаллизованной и представлена кристаллитами игольчатой и волокнистой морфологии, которые вероятно относятся к низко- и высокоосновным гидросиликатам кальция. Кроме того, в системе Ц–В–СП–КНД–ИМ (рис. 5в) также можно отметить примыкающие друг к другу пластинчатые кристаллиты, скорее всего сформированные гидрокарбоалюминатом кальция.

3.4. Кинетика набора прочности исследуемых систем

Физико-механические испытания на прочность при сжатии показали, что после 28 суток твердения все системы обладают достаточно высокими прочностными показателями (табл. 3) – $R_{\text{сж}} = 82\text{--}93$ МПа. При этом наибольшим показате-

лем предела прочности при сжатии как в 1, так и в 28 сутки твердения, обладает эталонная система Ц–В–СП–КНД.

При введении в цементную систему твердения заполнителя (кварцевого песка) и наполнителя (карбонатной муки) её прочность закономерно незначительно понижается. Полипропиленовое волокно, входящее в состав многокомпонентной полифункциональной добавки, закономерно повышает их прочность. При этом на ранних сроках твердения (1 и 3 суток) независимо от наличия в цементной системе полипропиленового волокна наименьшими значениями предела прочности при сжатии обладает система с известняковой мукой. По достижении 7 суток и на протяжении оставшегося времени твердения независимо от вида наполнителя системы характеризуются близкими значениями $R_{\text{сж}}$.

Стоит отметить, что на кинетических кривых набора прочности для некоторых систем наблюдается падение прочности (рис. 6). В эталонной системе Ц–В–СП–КНД оно происходит на 7 суток твердения, а в системах Ц–В–СП–КНД–П и Ц–В–СП–КНД–ИМ – на 14 суток твердения. Такое поведение систем вероятно связано с перекристаллизацией первичных гидратных образований. При этом в системах Ц–В–СП–КНД–П–ВЛ и Ц–В–СП–КНД–ИМ–ВЛ падения прочности не наблюдается, что вероятно связано с присутствием в их составе полипропиленового волокна, которое способствует дополнительному упрочнению систем и компенсирует спад прочности, происходящий на 14 суток твердения.

Таким образом, многокомпонентная полифункциональная добавка способствует интенсификации процесса набора прочности цемент-

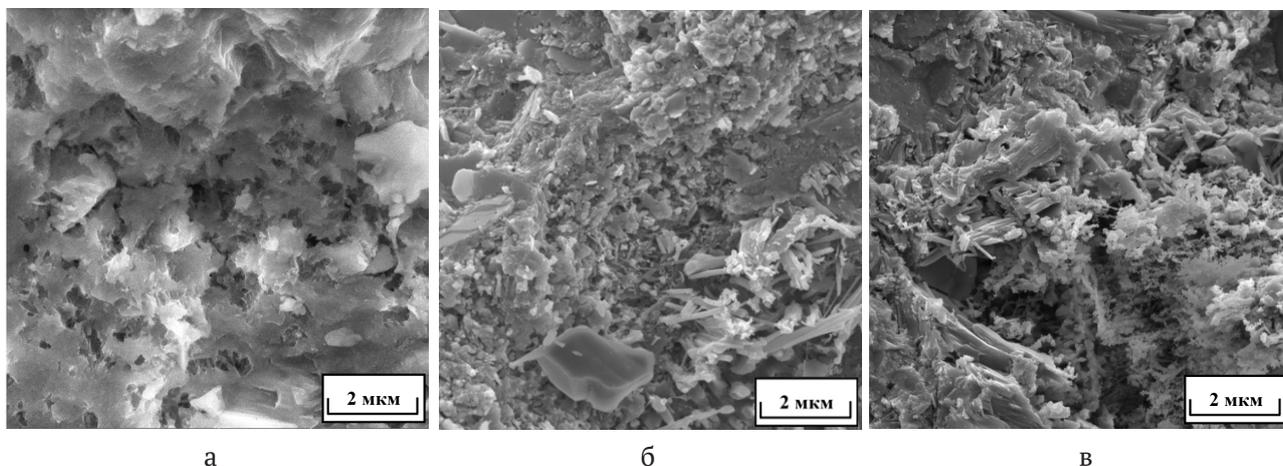
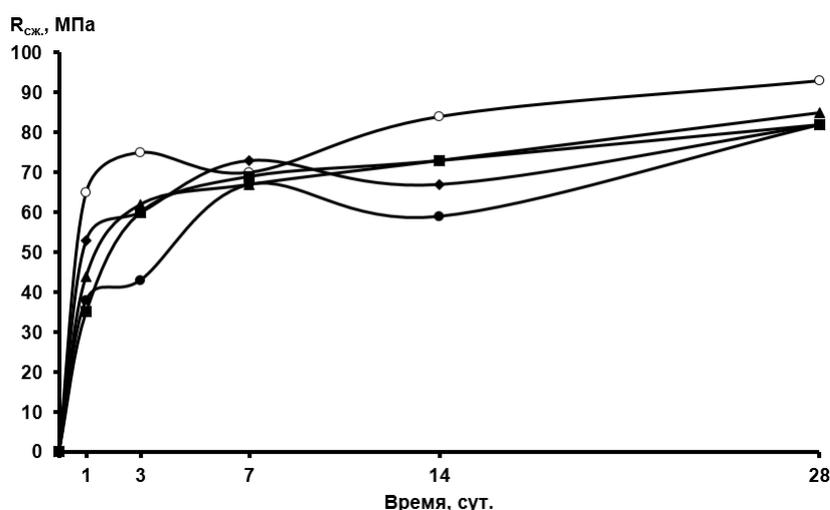


Рис. 5. Микрофотографии исследуемых цементных систем твердения (данные СЭМ). Обозначено: а) Ц–В–СП–КНД; б) Ц–В–СП–КНД–П; в) Ц–В–СП–КНД–ИМ

Таблица 3. Результаты физико-механических испытаний цементных систем твердения на прочность при сжатии

№ п/п	Система	Время, сутки				
		1	3	7	14	28
		$R_{сж}$, МПа				
1	Ц-В-СП-КНД	65	75	70	84	93
2	Ц-В-СП-КНД-П	53	60	73	67	82
3	Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ	44	62	67	73	85
4	Ц-В-СП-КНД-ВМ	38	43	67	59	82
5	Ц-В-СП-КНД-ИМ-ВЛ	35	60	69	73	82


Рис. 6. Кинетические кривые набора прочности исследуемых цементных систем твердения. Обозначено: ○ – Ц-В-СП-КНД; ◆ – Ц-В-СП-КНД-П; ▲ – Ц-В-СП-КНД-П-ВЛ; ● – Ц-В-СП-КНД-ИМ; ■ – Ц-В-СП-КНД-ИМ-ВЛ

ных композитов на основе кварцевого песка и известняковой муки. Такой эффект вероятно обусловлен синергетическим действием всех компонентов добавки, но главным образом – наноразмерными частицами SiO_2 , которые, во-первых, выполняют каталитическую роль и выступают в качестве готовых центров кристаллизации, а также принимают непосредственное участие в процессах образования гидратных фаз цементного камня. Во-вторых, они увеличивают плотность упаковки системы сложения дисперсных частиц и меняют структуру пористости цементного композита. Это приводит к тому, что эволюционный маршрут структурообразования цементной системы твердения изменяется уже на наноразмерном уровне. В тоже время суперпластификатор способен оказывать влияние на структурообразование цементной системы твердения на ультрамикроруровне, а полипропиленовое волокно – на микроуровне за счет микроармирования и дополнительного зонирования структуры композитов. В итоге исследованные

цементные композиты достигают достаточно высоких прочностных показателей уже на ранних сроках своего твердения.

4. Заключение

Исследовано влияние многокомпонентной полифункциональной добавки состава «наноразмерные частицы SiO_2 – суперпластификатор – полипропиленовое волокно» на реологические свойства цементных композитов с кварцевым песком и известняковой мукой, а также на процессы их схватывания, гидратации, структурообразования и набора прочности. Установлено, что при использовании данной добавки в цементных композитах достигаются приемлемые значения показателей технологичности (пластичности и формоустойчивости), а также ускоряются процессы схватывания. Показано, что в модифицированных цементных композитах формируется плотная структура преимущественно из низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция различного состава, что обес-

печивает им достаточно высокие прочностные свойства на протяжении всего времени твердения. Полученные результаты определяют эффективность используемой добавки для современных цементных композитов и имеют высокую практическую значимость – высокая пластичность и формоустойчивость смесей, полученных с использованием многофункциональной добавки, определяет возможность использования их в инновационной технологии безопалубочной 3D-печати. Разработанные составы смесей заявлены к патентованию и могут быть предложены для коммерческой реализации.

Заявленный вклад авторов

Шведова М. А. – написание и редактирование текста, проведение экспериментальных исследований, систематизация и описание результатов. Артамонова О. В., Славчева Г. С. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание и редактирование текста, итоговые выводы.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Артамонова О. В., Чернышов Е. М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 1. Общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок. Строительные материалы. 2013;9: 82–90. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20278771>
2. Артамонова О. В., Чернышов Е. М. К проблеме концептуальных моделей управления эволюционным маршрутом формирования наномодифицированных систем твердения в структуре строительных композитов. Известия высших учебных заведений. Строительство. 2018;5(713): 44–57. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=35618470>
3. Низина Т. А., Селяев В. П., Балыков А. С., Володин В. В., Коровкин Д. И. Оптимизация составов многокомпонентных мелкозернистых фибробетонов, модифицированных на различных масштабных уровнях. Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2017;9(2): 43–65. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-2-43-65>
4. Kalpana M., Vaidevi C., Vijayan D. S., Benin S. R. Benefits of metakaolin over microsilica in developing high performance concrete. *Materials Today: Pro-*

ceedings. 2020;33(1): 977–983. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.566>

5. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат; 1989. 188 с.

6. Изотов В. С., Соколова Ю. А. Химические добавки для модификации бетона. М.: Палеотип; 2006. 244 с.

7. Kakooei S., Akil H. M., Jamshidi M., Rouhi J. The effects of polypropylene fibers on the properties of reinforced concrete structures. *Construction and Building Materials*. 2012;27(1): 73–77. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.015>

8. Shaikh F. U. A., Luhar S., Arel H. S., Luhar I. Performance evaluation of Ultrahigh performance fibre reinforced concrete – A review. *Construction and Building Materials*. 2020;232: 117152. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117152>

9. Zeyad A. M. Effect of fibers types on fresh properties and flexural toughness of self-compacting concrete. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(3): 4147–4158. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.042>

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

11. Plank J., Sakai E., Miao C. W., Yu C., Hong J. X. Chemical admixtures – chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. *Cement and Concrete Research*. 2015;78: 81–99. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.016>

12. Калашников В. И., Тараканов О. В. О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения. Строительные материалы. 2017;1–2: 62–67. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28392793>

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

14. Tao Y., Rahul A. V., Lesage K., Yuan Y., K. V. Tittelboom, De Schutter G. Effects of colloidal nanosilica/polycarboxylate ether superplasticizer nanocomposite and graphene oxide on properties of fly ash blended cement. *Construction and Building Materials*. 2020;262: 120767. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120767>

15. Liu J., Yu C., Shu X., Ran Q., Yang Y. Recent advance of chemical admixtures in concrete. *Cement and Concrete Research*. 2019;124: 105834. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105834>

16. Артамонова О. В., Славчева Г. С., Чернышов Е. М. Эффективность применения комплексных наноразмерных добавок для цементных систем. Неорганические материалы. 2017;53(10): 1105–1110. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1710013X>

17. Славчева Г. С., Артамонова О. В., Шведова М. А., Бритвина Е. А. Влияние модификаторов вязкости на структурообразование цементных систем для строительной 3D-печати. Неорганические материалы. 2021;57(1): 98–105. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21010140>

18. Russel N., Lanos C. Plastic fluid flow parameters identification using a simple squeezing test. *Applied Rheology*. 2003;13(3): 3–5. <https://doi.org/10.1515/arh-2003-0009>

19. Perrot A., Rangeard D., Pierre A. Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques. *Materials and Structures*. 2016;49: 1213–1220. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0571-0>

20. Славчева Г. С., Бабенко Д. С., Шведова М. А. Анализ и критериальная оценка реологического поведения смесей для строительной 3D-печати. Строительные материалы. 2018;12: 34–40. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-766-12-34-40>

21. Lootens D., Joussett O., Matinie L., Roussel N., Flatt R. J. Yield stress during setting of cement pastes from penetration test. *Cement and Concrete Research*. 2009;39: 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.012>

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

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

Информация об авторах

Шведова Мария Александровна, соискатель ученой степени кандидата наук, инженер кафедры химии и химической технологии материалов, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

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

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

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

Славчева Галина Станиславовна, д. т. н., доцент, профессор кафедры строительных материалов, изделий и конструкций, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8800-2657>
gslavcheva@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.10.2021; одобрена после рецензирования 27.10.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9063>

Модель взаимодиффузии при формировании тонких плёнок металлов на монокристаллическом кремнии в условиях ограниченной растворимости компонентов

Н. Н. Афонин^{1✉}, В. А. Логачева²

¹Воронежский государственный педагогический университет,
ул. Ленина, 86, Воронеж 394043, Российская Федерация

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

Аннотация

Для создания выпрямляющих и омических контактов к монокристаллическому кремнию в технологии полупроводниковых и микроэлектронных приборов применяются тонкие плёнки ряда металлов. Общими особенностями используемых контактных систем Me–Si является малая растворимость компонентов друг в друге и поликристаллический характер металлических плёнок. Твёрдофазное взаимодействие в процессе осаждения металлов на монокристаллический кремний и последующий вакуумный отжиг приводят к перераспределению компонентов в окрестности межфазной границы Me/Si. Разработка механизма твёрдофазного взаимодействия тонких плёнок металлов и монокристаллического кремния является актуальной задачей материаловедения твёрдотельной электроники. Цель статьи – разработка количественной модели взаимодиффузии в системе Me–Si в условиях ограниченной растворимости компонентов.

Предложен механизм формирования систем Me–Si, основанный на диффузии и сегрегации кремния в области межзёренных границ металла и ограниченном образовании комплексов в процессе диффузионного проникновения металла в кремний. Разработана количественная модель реакционной взаимодиффузии в системах тонкая плёнка металла – монокристаллический кремний в условиях ограниченной растворимости компонентов. Методом математического моделирования исследовано взаимодействие магнетронным способом распылённых металлов Ti, W, Nb с монокристаллическим кремнием в процессе изотермического вакуумного отжига. Численным анализом полученных методом Резерфордского обратного рассеяния экспериментальных концентрационных распределений Me и Si определены значения их индивидуальных коэффициентов диффузии в системах Me–Si.

Модель может быть использована для эмпирического исследования перераспределения компонентов в двухслойных системах с ограниченной растворимостью компонентов, а также для прогнозирования технологических режимов в производстве изделий электронной техники.

Ключевые слова: моделирование, реакционная взаимодиффузия, ограниченная растворимость, тонкие плёнки металлов, монокристаллический кремний

Для цитирования: Афонин Н. Н., Логачева В. А. Модель взаимодиффузии при формировании тонких плёнок металлов на монокристаллическом кремнии в условиях ограниченной растворимости компонентов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 129–135. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9063>

For citation: Afonin N. N., Logachova V. A. A model of interdiffusion occurring during the formation of thin metal films on single-crystal silicon under conditions of limited solubility of the components. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 129–135. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9063>

✉ Афонин Николай Николаевич, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru

© Афонин Н. Н., Логачева В. А., 2022



1. Введение

В технологии полупроводниковых и микроэлектронных приборов для создания выпрямляющих и омических контактов к кремнию используются плёнки металлов Al, Pt, Nb, Au, Ag, Co, Pd, Ni, Ti и W [1]. Процесс создания контактов предусматривает осаждение металла на кремний и последующий отжиг в инертной среде. Простейшие представления о взаимодействиях металла с полупроводником заключаются в том, что присутствие металла в кристаллической решётке кремния приводит к ослаблению и разрыву ковалентных связей Si–Si с образованием подвижных атомов кремния [2]. Поток атомов кремния в направлении межфазной границы (МФГ) металл–кремний сопровождается направленным в противоположном направлении потоком атомов металла. Таким образом, возникает процесс взаимного диффузионного перераспределения как металла в кремнии, так и кремния в металлической плёнке. Различие в коэффициентах диффузии мигрирующих навстречу друг другу атомов приводит к появлению эффекта Киркендалла [3], проявляющемуся в перемещении межфазной границы в диффузионной паре.

Физико-химическое взаимодействие металлов с кремнием приводит к образованию эвтектических систем. В случае, если диффундирующие атомы металла обладают электроотрицательностью, существенно отличающейся от электроотрицательности Si, может проходить твердофазная химическая реакция образования силицидов [1, 4]. Предполагается послойный рост на МФГ Me/Si силицидных фаз с разным содержанием кремния и металла [5].

Общая особенность используемых систем Me–Si заключается в том, что металл после осаждения на кремний и в процессе последующих отжигов в инертной среде находится в поликристаллическом состоянии. Термообработка способствует движению границ зерен в металле и ускоренной диффузии Si в металлической плёнке. Однако существующие представления о взаимодиффузии в системе Me–Si не учитывают роль межзёренных границ в процессе диффузионного роста силицидных фаз и образования твердых растворов в широком температурном диапазоне.

Другой особенностью используемых систем M–Si является малая растворимость кремния в кристаллитах металла и металла в монокристаллическом кремнии. Вопрос о механизмах диффузии используемых металлов в кремнии

и кремния в металле в литературе разработан недостаточно.

Для контроля перераспределения компонентов в окрестности МФГ металл–кремний и получения требуемых в технологии полупроводниковых и микроэлектронных приборов электрических конструктивно-технологических параметров формируемых приборных структур необходима разработка механизма твердофазного взаимодействия тонких плёнок металлов и монокристаллического кремния. Поэтому моделирование процессов взаимодиффузии, сегрегации и твердофазных химических реакций в системе Me–Si остается актуальной и важной задачей материаловедения твердотельной электроники.

Целью статьи является разработка модели взаимодиффузии при формировании систем тонкая плёнка металла – монокристаллический кремний в условиях ограниченной растворимости компонентов.

2. Описание модели

Будем полагать, что при взаимодействии металла с монокристаллическим кремнием происходит частичное разрушение его кристаллической решётки. При этом часть атомов кремния, входящих в состав кристаллической решётки, высвобождается и переходит в свободное, способное к миграции состояние. В моно-Si они мигрируют как собственные междоузельные атомы, а в плёнке металла – в его межзёренном пространстве.

Кремний имеет малую растворимость в объёме кристаллитов металла. Поэтому в отношении процесса растворения кремния в плёнке металла будем полагать, что в кристаллитах металла диффузия и растворение кремния отсутствуют. Однако в условиях малой растворимости в кристаллитах возможна глубокая диффузия кремния по межзёренным границам и растворимость в межзёренном пространстве, содержащем высокую концентрацию дефектов. В результате предел растворимости кремния в межзёренном пространстве металла может значительно превышать таковой в объёме кристаллитов.

Межзёренные границы содержат выходящие на поверхность зёрен металла координационно-ненасыщенные связи и представляют собою ловушечные центры для кремния, характеризующие наличие вакантных позиций для его захвата. Предполагается обменный механизм захвата кремния на ловушки в металле – с высвобождением свободного металла (кремний в ловушках

замещает металл). Процесс образования твёрдого раствора кремния в металле будем представлять, как диффузионное проникновение подвижного кремния из фазы моно-кремния в межзёрненное пространство плёнки металла с последующим частичным сегрегационным захватом на свободные ловушечные центры. В результате мигрирующие в плёнке Me атомы Si иммобилизуются на границах зёрен Me, теряя свою подвижность.

Эта стадия процесса осуществляется по механизму физической сорбции, без химического взаимодействия с образованием соединений (силицидов). Она носит топохимический характер, происходит в объеме плёнки Me в результате диффузионного проникновения в него кремния, локализуясь на межзёрненных границах, где потери энергии на деформацию связей минимальны, и существует некоторый свободный объем, облегчающий переориентацию реагирующих частиц. Захват кремния на ловушки будет происходить до тех пор, пока все они не заполнятся. По мере заполнения ловушек процесс растворения кремния в металле подходит к своему насыщению. По численному значению концентрация ловушек будет совпадать с пределом растворимости кремния в межзёрненном пространстве поликристаллического металла и составлять долю g от общей концентрации металла.

В отношении процесса растворения металла в фазе монокристаллического кремния будем полагать, что по мере диффузионного проникновения металла в кремний происходит процесс распада твёрдого раствора металла в кремнии с образованием неподвижных многочастичных комплексов, содержащих собственные точечные дефекты кремния и атомы металла. Этим процессом ограничивается растворимость металла в монокристаллическом кремнии.

Многие металлы при взаимодействии с кремнием способны образовывать ряд силицидов с различным содержанием компонентов. В рамках предлагаемого механизма эта способность интерпретируется следующим образом. Межзёрненное пространство плёнки металла обладает повышенной концентрацией дефектов и, соответственно, необходимым свободным объемом для потенциального образования силицидов, имеющих разные с металлом молярные объёмы. На развитой стадии процесса и при повышенной температуре отжига в окрестности межфазной границы раздела (МФГ) Me/Si со стороны плёнки металла и в её глубине возможна

стадия химической сорбции с образованием силицидов, обогащённых металлом. В окрестности МФГ Me/Si со стороны кремния на основе образованных комплексов возможно образование силицидов, обогащённых кремнием. Необходимый свободный объем для этого будут составлять собственные точечные дефекты кремния. Образование силицидов происходит в этом случае не путем послойного роста на МФГ Me/Si, а внутри довольно протяженной реакционной зоны в её окрестности, соизмеримой с исходной пленкой Me. Большая протяженность этой зоны свидетельствует об относительно низкой скорости твердофазной реакции по сравнению со скоростью диффузии подвижных атомов Si и металла.

Удобная с точки зрения численного анализа математическая форма описания процесса взаимодиффузии была предложена в [6] для случая бинарной системы с неограниченной растворимостью. Она не учитывает возможные химические превращения в процессе взаимодиффузии и в качестве исходного положения предполагает неизменность мольного объема системы, связанную с изменением его состава. Процесс в [6] описывается краевой задачей для двух уравнений диффузии, содержащих один эффективный коэффициент взаимодиффузии, являющийся линейной комбинацией индивидуальных коэффициентов диффузии компонентов.

Теория [6] применяется к образованию и росту пограничных фаз в диффузионной зоне [7–10].

В [11] теория [6] впервые развита на случай объемных реакций образования силицидов металла в процессе взаимодействия пленки образующего силициды металла Ni с SiC. Однако модель [11] не позволяет хорошо описать перераспределение компонентов внутри имеющей большую протяженность реакционной зоны. Это связано, на наш взгляд, с отсутствием учёта изменения мольного объема системы в процессе твердофазной реакции образования силицидов.

В [12–14] математическая форма [6] использовалась в количественной модели, развивающей теорию [6] на случай реакционной взаимодиффузии в двухслойных системах металл-оксид второго металла с ограниченной растворимостью компонентов. Показана её применимость к описанию процесса формирования сложных оксидов в тонкопленочных поликристаллических системах Co–TiO₂ и Fe–TiO₂ не путем послойного роста на границе раздела металл-оксид, а по всей толщине пленки TiO₂.

В [15] теория [6] развита в модели реакционной взаимодействия в нестехиометрических поликристаллических плёночных оксидных системах с ограниченной растворимостью в условиях вакуумного отжига. Модель [16] применена к описанию образования фаз сложных оксидов распределённых по глубине системы двух нестехиометрических поликристаллических оксидов титана и кобальта.

Вопрос о распространении теории [6] на случай плёнка металла – монокристаллический кремний в условиях ограниченной растворимости компонентов остаётся открытым.

Будем рассматривать следующие компоненты системы:

- атомы кремния А, составляющие решётку монокристаллического кремния и находящиеся в неподвижном состоянии;

- атомы подвижного кремния В, образующиеся в результате взаимодействия металла с кремнием;

- свободные ловушечные центры C_t для подвижного кремния в межзёренном пространстве металла;

- атомы кремния C_{Bt} , захваченные на ловушки в межзёренном пространстве металла;

- атомы подвижного (свободного) металла С;
- неподвижные комплексы C_p в кремнии, содержащие атом металла и кремния.

Полная концентрация кремния складывается из:

- концентрации кремния C_A в узлах кристаллической решётки кремния А;

- концентрации C_B подвижного кремния В;

- концентрации кремния C_{Bt} , захваченного на ловушки Вt в межзёренном пространстве металла и

- концентрации кремния C_{Cp} в составе комплексов металл-кремний C_p :

$$C_A + C_B + C_{Bt} + C_{Cp}.$$

Полная концентрация металла складывается из:

- концентрации подвижного (свободного) металла С;

- концентрации металла в составе свободных ловушечных центров для подвижного кремния в межзёренном пространстве металла C_{Bt}

- концентрации металла C_{Cp} в составе комплексов металл-кремний C_p :

$$C_C + C_{Bt} + C_{Cp}.$$

Способными к диффузионной миграции компонентами системы являются атомы под-

вижного металла С и атомы подвижного кремния В, высвобожденные в присутствии металла из кристаллической решётки кремния. Если начало системы отсчёта положить на внешней границе плёнки Ме, то при соотношении индивидуальных коэффициентов диффузии ($D_C \gg D_B$) будет происходить перемещение межфазной границы Ме–Si к поверхности плёночной системы вследствие эффекта Киркендалла [3]. При этом не способные к диффузионной миграции компоненты системы будут играть роль инертных меток в опыте Смигельска и Киркендалла [3].

В нашем случае неизменность мольного объёма системы предполагается качественной картиной процесса. Поэтому полагаем, что в системе Ме–Si диффузионное перемешивание Ме и Si также может быть описано в рамках математического формализма теории [6]. Определим эффективный коэффициент взаимодействия для моделируемой системы в виде:

$$D^* = \frac{D_B \cdot C_C + D_C \cdot C_B}{C_{tot}}, \quad (1)$$

где D_B и D_C – индивидуальные коэффициенты диффузии подвижных компонентов – свободного кремния и металла соответственно, $C_{tot} = C_A + C_B + C_C + C_{Cp} + C_{Bt} + C_{Ct}$ – общая (суммарная) концентрация всех компонентов системы.

Будем полагать, что скорость разрушения кремния А в узлах кристаллической решётки и скорость генерации подвижного кремния В прямо пропорциональны концентрации кремния C_A в узлах его кристаллической решётки А и концентрации металла C_C , находящегося в кремнии С. Уравнение для концентрации кремния C_A в узлах кристаллической решётки А имеет вид:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) - k_1 \cdot C_C \cdot C_A. \quad (2)$$

Будем полагать, что подвижный кремний В участвует в трёх процессах:

- генерации в результате разрушения кристаллической решётки кремния со скоростью прямо пропорциональной концентрации атомов в узлах кристаллической решётки кремния А и концентрации атомов подвижного металла С;

- диффузии в кремнии и в межзёренном пространстве плёнки металла, испытывая сегрегационный захват со скоростью прямо пропорциональной концентрации C_{Ct} свободных ловушек C_t металла и концентрации C_B подвижного кремния В;

– захвате в состав неподвижных комплексов C_p в кремнии со скоростью прямо пропорциональной концентрации атомов подвижного металла С.

В соответствии с этим уравнение для концентрации C_B подвижного кремния В имеет вид:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_B}{\partial x} \right) + k_1 \cdot C_A \cdot C_C - k_2 \cdot C_{Ct} \cdot C_B - k_3 \cdot C_B \cdot C_C. \quad (3)$$

Кремний захватывается на ловушки в межзёрненном пространстве металла со скоростью, прямо пропорциональной концентрации C_B подвижного кремния В и концентрации C_{Ct} свободных ловушек C_t . Уравнение для концентрации C_{Bt} кремния Вt, захваченного на ловушки в межзёрненном пространстве металла:

$$\frac{\partial C_{Bt}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_{Bt}}{\partial x} \right) + k_2 \cdot C_{Ct} \cdot C_B. \quad (4)$$

Скорость заполнения ловушек C_t в межзёрненном пространстве металла прямо пропорциональна их концентрации C_{Ct} и концентрации C_B подвижного кремния В. Уравнение для концентрации C_{Ct} свободных ловушечных центров C_t :

$$\frac{\partial C_{Ct}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_{Ct}}{\partial x} \right) - k_2 \cdot C_B \cdot C_{Ct}. \quad (5)$$

Уравнение диффузии для концентрации C_C подвижного металла С учитывает высвобождение его из состава ловушек в межзёрненном пространстве металла по обменному механизму и захват в состав неподвижных комплексов в кремнии со скоростью прямо пропорциональной концентрации C_B подвижного кремния В:

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_C}{\partial x} \right) + k_2 \cdot C_{Ct} \cdot C_B - k_3 \cdot C_B \cdot C_C, \quad (6)$$

Уравнение для концентрации C_{Cp} атомов металла, иммобилизованных в комплексах C_p , учитывает, что скорость связывания подвижного Ме в состав комплексов металл-кремний прямо пропорциональна концентрации C_B подвижного кремния В и концентрации C_C металла С, находящегося в кремнии:

$$\frac{\partial C_{Cp}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial C_{Cp}}{\partial x} \right) + k_3 \cdot C_B \cdot C_C. \quad (7)$$

В уравнениях (2)–(7) t – время, x – глубина, отсчитываемая от внешней поверхности плёнки металла, k_1, k_2 и k_3 – константы скорости генера-

ции подвижного кремния, захвата его на ловушки в плёнке металла и образования комплексов металл-кремний соответственно.

На границах плёночной системы Ме-Si полагалось условие отражения для всех компонентов системы:

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{\partial C_B}{\partial x} = \frac{\partial C_C}{\partial x} = \frac{\partial C_{Cp}}{\partial x} = \frac{\partial C_{Bt}}{\partial x} = \frac{\partial C_{Ct}}{\partial x} = 0 \quad \text{при } x = 0 \text{ и } x = L, \quad (8)$$

где L – толщина области решения в кремнии.

Начальными условиями для уравнений (2)–(7) при моделировании перераспределения компонентов являются:

$$C_A(x, 0) = 0, C_{Ct}(x, 0) = rN_{SC}, C_C(x, 0) = (1 - r)N_{SC}, \quad \text{при } 0 \leq x \leq h, \quad (9)$$

$$C_A(x, 0) = N_{SA}, C_{Ct}(x, 0) = 0, C_C(x, 0) = 0, \quad \text{при } h < x \leq L, \quad (10)$$

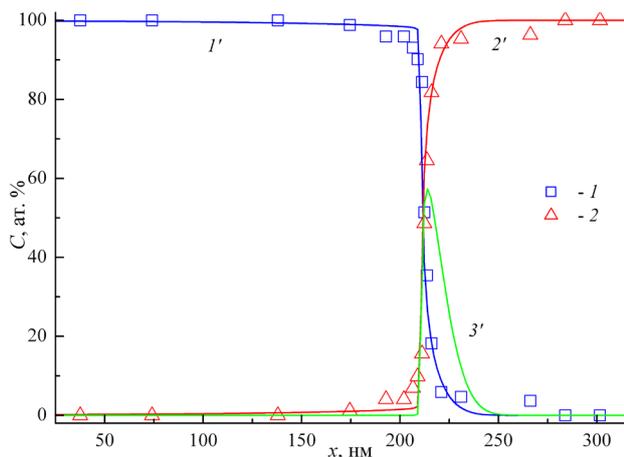
$$C_B(x, 0) = 0, C_{Bt}(x, 0) = 0, C_{Cp}(x, 0) = 0 \quad \text{при всех } 0 \leq x \leq L, \quad (11)$$

где h – толщина пленки металла, N_{SA} – собственная концентрация атомов Si ($N_{SA} = 4.98 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$), N_{SC} – собственная концентрация атомов металла ($N_{SC} = 5.68 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ для Ti, $6.34 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ для W и $5.55 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ для Nb), r – доля ловушек для атомов Si в межзёрненном пространстве Ме.

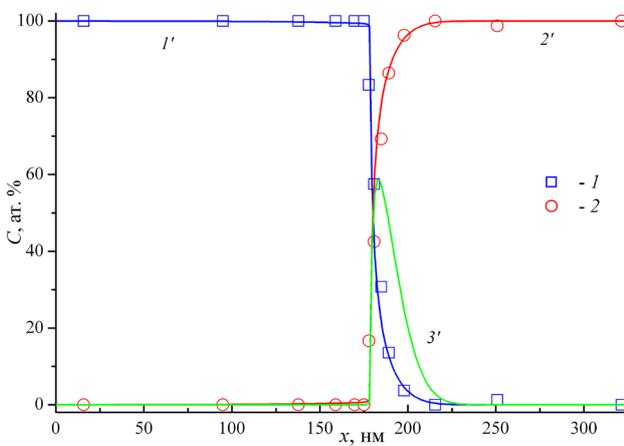
Система уравнений (2)–(7) с концентрационно зависимым эффективным коэффициентом взаимодиффузии (1) решалась численно методом факторизации с использованием консервативных неявных разностных схем [17].

Параметрами модели являлись: индивидуальные коэффициенты диффузии металла Ме и кремния Si, константы скорости k_1, k_2 и k_3 , а также r .

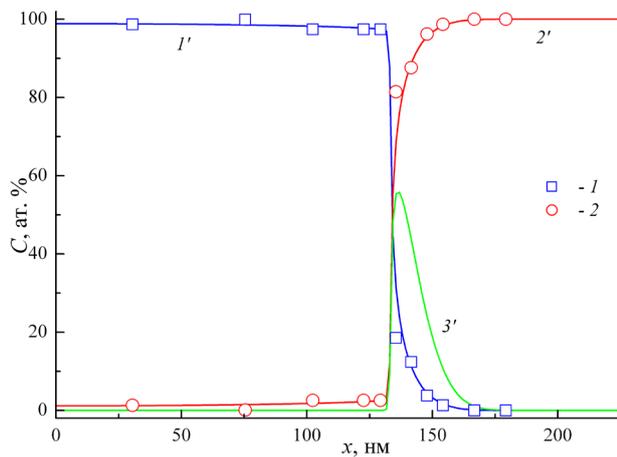
На рис. 1 а–с представлены полученные методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) экспериментальные (точки 1, 2) и расчётные (кривые 1', 2') концентрационные распределения Ме и Si по глубине пленочной системы Ме-Si после магнетронного осаждения Ме (Ti, W, Nb) на монокристаллический кремний и вакуумного отжига в режиме $T = 673 \text{ K}$, $t = 30 \text{ мин}$. Хорошее приближение экспериментальных и расчётных распределений достигнуто при одинаковых значениях $k_1 = 1.0 \cdot 10^{-26} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_2 = 1.0 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_3 = 1.0 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3/\text{с}$ для всех используемых металлов и значениях параметров модели, приведённых в табл. 1. Как видно из полученных данных, доминирующим диффузантом во всех исследуемых системах является подвижный кремний



а



б



в

Рис. 1. Экспериментальные (метод POP) (точки 1, 2) и расчетные (кривые 1', 2', 3') распределения по глубине системы Me–Si полной концентрации *C* металла (1'), кремния (2') и подвижной его части (3'). 1 – Me, 2 – Si; кривые: 1' – Me, 2' – Si после магнетронного распыления и вакуумного отжига в режиме $T = 673\text{ K}$, $t = 30\text{ мин}$: (а) – Ti, (б) – W, (в) – Nb

Таблица 1. Значения параметров модели для металлов Ti, W и Nb в системе Me–Si

Металл	$D_B \times 10^{14}\text{ см}^2/\text{с}$	$D_C \times 10^{16}\text{ см}^2/\text{с}$	r
Ti	4.0	4.0	0.02
W	1.0	6.0×	0.008
Nb	6.0	4.0	0.028

(кривые 3' на рис. 1 а–с). Максимум его распределения локализуется на МФГ Me/Si.

3. Заключение

Разработана модель взаимодиффузии при формировании систем поликристаллическая плёнка металла – монокристаллический кремний в условиях ограниченной растворимости компонентов. Модель основана на представлениях о растворимости кремния в межзёрненном пространстве металла с сегрегацией его на межзёрненных ловушках, а также о растворимости металла в кремнии, ограниченном процессом комплексообразования. Численным анализом экспериментальных концентрационных распределений компонентов в системах Me(Ti, W, Nb)–Si в рамках модели определены значения индивидуальных коэффициентов диффузии металла и кремния, а также доля ловушек для атомов Si в межзёрненном пространстве Me.

Модель применима к описанию перераспределения компонентов в системе Me–Si для условий синтеза, обеспечивающих химическое взаимодействие металла с кремнием и образование силицидов. Она иллюстрирует механизм возможного образования силицидных фаз не путём послойного роста на МФГ Me/Si, а в её окрестности за счёт глубокой взаимной диффузии компонентов.

Показана возможность использования математического формализма теории [6], разработанной для описания процесса взаимодиффузии в бинарных системах с неограниченной растворимостью, для описания перераспределения компонентов в системе Me–Si с в условиях ограниченной растворимости компонентов.

Модель может быть использована для эмпирического исследования процессов взаимодиффузии в системах Me–Si с ограниченной растворимостью, а также для прогнозирования технологических режимов при создании выпрямляющих и омических контактов Me–Si в приборных структурах изделий микро и нанoeлектроники.

Заявленный вклад авторов

Афонин Н. Н. – научное руководство, концепция исследования, моделирование, написание

текста, итоговые выводы. Логачева В. А. – проведение исследования, написание обзора и редактирование текста.

Конфликт интересов

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

Список литературы

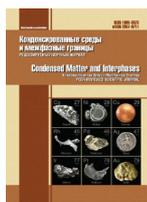
1. Мюрарка Ш. *Силициды для СБИС*. М.: Мир; 1986. 176 с.
2. *Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции* / Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. М.: Мир; 1982. 576 с.
3. Smigelskas A. D., Kirkendall E. O. Zinc diffusion in alpha-brass. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. 1947;171: 130–142.
4. Адамчук В. К., Любинецкий И. В., Шикин А. М. Особенности взаимодействия кремния с благородными металлами. *Письма в ЖТФ*. 1986;12(17): 1056–1060. Режим доступа: <http://www.mathnet.ru/links/40bbc0b0c2e762d4bc2a2c3dc92a18b9/pjtf250.pdf>
5. Prasad S., Paul A. Growth mechanism of phases by interdiffusion and diffusion of species in the niobium–silicon system. *Acta Materialia*. 2011;59: 1577–1585. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.022>
6. Darken L. S., Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. 1948;175: 84–201. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0177-7>
7. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. *Взаимная диффузия в многофазных металлических системах* / Под ред. К. П. Гурова. М.: Наука; 1981. 352 с.
8. Barge T., Gas P. d’Heurle F.M. Analysis of the diffusion controlled growth of cobalt silicides in bulk and thin film couples. *Journal of Materials Research*. 1995;10: 1134–1145. <https://doi.org/10.1557/JMR.1995.1134>
9. Milanese C., Buscagliab V., Magliaa F., Anselmi-Tamburinia U. *Reactive growth of niobium silicides in bulk diffusion couples*. *Acta Materialia*. 2003;51(16): 4837–4846 [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00323-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00323-9)
10. Gas P., D’Heurle F. Diffusion processes in silicides: A comparison between bulk and thin film phase formation. *MRS Online Proceedings Library*. 1995;402: 39–50. <https://doi.org/10.1557/PROC-402-39>
11. Александров О. В., Козловский В. В. Моделирование взаимодействия никеля с карбидом кремния при формировании омических контактов. *Физика и техника полупроводников*. 2009;43(7): 917–923. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20317760>
12. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование реакционной взаимодиффузии в поликристаллических системах с ограниченной растворимостью компонентов. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019;85(9):35–41. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-9-35-41>
13. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Взаимодиффузия и фазообразование в тонкопленочной системе Fe–TiO₂. *Физика и техника полупроводников*. 2017;51(10): 1351–1356. <https://doi.org/10.21883/FTR.2017.10.45012.8531>
14. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Модификация кобальтом тонких пленок рутила при магнетронном распылении и вакуумном отжиге. *Журнал технической физики*. 2018;4: 621–627. <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.04.45734.2436>
15. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(3): 358–365. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1157>
16. Афонин Н. Н., Логачева В. А. Реакционная взаимодиффузия компонентов в нестехиометрической двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(4): 430–437. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3058>
17. Самарский А. А. *Теория разностных схем*. М.: Наука; 1977. 656 с.

Информация об авторах

Афонин Николай Николаевич, д. х. н., с. н. с., профессор кафедры технологических и естественнонаучных дисциплин, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация).
<https://orcid.org/0000-0002-9163-744X>
nafonin@vsu.ac.ru

Логачева Вера Алексеевна, к. х. н., с. н. с. кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).
<https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>
kcmf@main.vsu.ru

Поступила в редакцию 30.01.2022; одобрена после рецензирования 15.02.2022; принята к публикации 15.03.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.



Конденсированные среды и межфазные границы

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

Юбилей профессора Бабанлы Магомеда Баба оглы



В январе исполнилось 70 лет выдающемуся ученому и нашему большому другу Бабанлы Магомеда Баба оглы.

Бабанлы М. Б. родился в 1952 году. В 1968–1973 гг. учился на химическом факультете Бакинского государственного университета, который окончил с отличием и был оставлен в аспирантуре. В 1977 г. в Белорусском госуниверситете защитил кандидатскую, а в 1988 г. в Московском государственном университете – докторскую диссертацию по специальности «неорганическая химия». В 1990 г. получил ученое звание профессора.

В Бакинском госуниверситете он работал м. н. с. (1977–1979), с. н. с. (1979–1983), преподавателем (1983–1986), доцентом (1986–1989), профессором (1989–1994). В 1992–1994 годах занимал должность проректора БГУ. В 1994–2005 гг. являлся заведующим кафедрой общей и неорганической химии БГУ, а с 2006 г. по конец марта 2014 г. – профессором указанной кафедры и научным руководителем НИЛ «Неорганическое материаловедение». С апреля 2014 г. занимает должность заместителя директора по науке, а с 2021 г. – исполнительного директора Института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана.

Профессор Бабанлы М. Б. является известным ученым, создавшим новое научное направление и научную школу в области химии, термодинамики и материаловедения сложных неорганических полупроводников. В конце 70-х годов прошлого столетия он впервые ввел метод ЭДС в традиционный комплекс методов исследования фазовых равновесий (ФР) трехкомпонентных полупроводниковых систем и положил начало нового комплексного подхода к изучению их ФР и термодинамических свойств (ТС). В рамках этого подхода он разработал термодинамически строгий способ расчета интегральных термодинамических функций тройных и более сложных конденсированных фаз на основании парциальных молярных величин одного из компонентов и фазовой диаграммы соответствующей системы. Развивая указанное направление, он в конце 80-х годов впервые применил твердые электролиты с катионной проводимостью для физико-химического исследования сложных полупроводниковых халькогенидов. Тем самым были значительно расширены возможности метода ЭДС, открылась возможность его применения ко многим системам, не поддающимся изучению классическим вариантом этого метода. Также обнаружен новый тип реакций потенциалообразования в сложных концентрационных цепях и разработана методика их использования на практике термодинамических исследований.

В течении более 30 лет под руководством М. Б. Бабанлы проводятся систематические комплексные исследования ФР и ТС сложных полупроводниковых систем. Впервые получен комплекс взаимосогласованных данных по ФР и ТС свыше 100 трехкомпонентных халькогенсодержащих систем на основе галлия, меди и серебра, десятки четверных и пятерных систем исследованы по стабильным плоскостям (квазитройные и взаимные системы). Были обнаружены многочисленные новые соединения и фазы переменного состава, установлен характер их образования, области гомогенности, типы и параметры кристаллической решетки, стандартные термодинамические функции образования, термоди-



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

намические функции плавления и полиморфных превращений и другие свойства.

В последние 10 лет профессор М. Б. Бабанлы с сотрудниками также занимается разработкой физико-химических основ получения тройных и более сложных халькогенидных фаз, являющихся топологическими изоляторами. Всесторонние исследования выращенных ими монокристаллов ряда подобных фаз совместно с коллегами из некоторых стран Евросоюза и Японии показали их перспективность для применения в квантовых компьютерах нового поколения и спинтронике.

Вопросы, разработанные в работах профессора М. Б. Бабанлы, имеют важное значение для развития фундаментальной неорганической химии и, в частности, физико-химического анализа, химической термодинамики и материаловедения сложных неорганических систем.

Бабанлы М. Б. является автором свыше 1000 опубликованных научных трудов, в том числе четырех монографий, более 550 статей и пяти патентов. Более 200 статей опубликованы в международных журналах, входящих в перечень Science Citation Index (Nature Communications, Journal of Alloys and Compounds, Physical Review Letters, Physical Review B, Mettalkunde, International Journal of Materials Research, журналы РАН: Журнал неорганической химии, Неорганические материалы, Журнал физической химии, Электрохимия и др.). Он также неодно-

кратно выступал с докладами на многочисленных международных и региональных научных конференциях.

Большая часть научных результатов, полученных профессором М. Б. Бабанлы с сотрудниками, включена в фундаментальные справочные издания «Phase equilibria diagrams», «Ternary alloys», «Диagramмы состояния металлических систем» и др., а также в банки данных информационных агентств Springer, Elsevier, Tomson Reuters и др.

М. Б. Бабанлы формирует и развивает свою научную школу. Под его руководством защищены 2 докторских, 35 кандидатских диссертаций. Среди подготовленных кандидатов наук есть также граждане Сирии, Афганистана, Вьетнама и Кореи.

М. Б. Бабанлы поддерживает тесные научные связи со многими научными организациями Европейского Союза, Японии, Российской Федерации, Украины, что нашло отражение в многочисленных совместных научных публикациях.

Профессор М. Б. Бабанлы принимает активное участие в научно-общественной жизни Республики. В различные годы он являлся членом, заместителем председателя и председателем Экспертного Совета по химии ВАК при Президенте Азербайджана, членом Ученого Совета БГУ, а также нескольких Диссертационных Советов. В настоящее время является членом Диссертационного Совета при ИКНХ, а также членом редколлегий журналов Turkish Journal of Chemistry, Russian Journal of Inorganic Chemistry, Конденсированные среды и межфазные границы, Physics and Chemistry of Solid State, New Materials, Compounds and Applications and Chemical Problems, Azerbaijan Chemistry Journal.

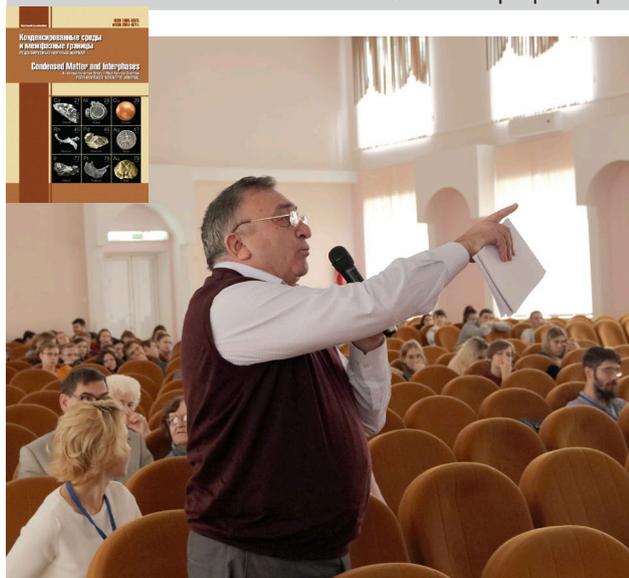
В 2000 году Указом президента Азербайджанской Республики награжден медалью «Терегги». В 2011 г. награжден премией и дипломом Президиума РАН за цикл научных работ, опубликованных в журналах РАН.

В 2016 году он был награжден специальным призом Thomson Reuters за наиболее цитируемую «Выдающуюся научную статью».

В 2016 году он стал победителем конкурса «Ученый года», проводимого Фондом развития науки при Президенте Азербайджанской Республики.

Награжден дипломами Российского журнала неорганической химии как победитель самых цитируемых статей в 2019 и 2020 годах.





За научные достижения неоднократно награжден Почетными грамотами Министерства образования Азербайджанской Республики, ректора ВГУ.

Бабанлы Магомед Баба оглы давний друг химического факультета ВГУ, неоднократно приезжал в Воронеж, являлся председателем секции Физико-химический анализ Всероссийской конференции с международным участием «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ (ФАГРАН)», неоднократно выступал с пленарными докладами, которые всегда были событием для конференции, вызвали огромный интерес и долго обсуждались

учеными из разных городов России. Мы признательны М. Б. Бабанлы за активную работу в составе редколлегии журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» как редактора, рецензента и автора. Благодаря ему в портфеле редакции формируются выпуски статей коллег из Азербайджана, которые цитируются в международных научных базах данных. Мы надеемся, что никакие внешние обстоятельства не помешают нашему сотрудничеству и будущим встречам.

Сердечно поздравляем профессора Магомеда Бабанлы с 70-летием и желаем ему крепкого здоровья, успехов и новых достижений в его дальнейших делах!

*Коллектив химического факультета Воронежского государственного университета,
Редколлегия журнала «Конденсированные среды и межфазные границы»*



Правила для авторов – редакция 2022 года

Статьи представляются в текстовом редакторе Microsoft Word 2003 версии.

Шрифт набора – Times New Roman (не рекомендуется использовать другие шрифты, кроме шрифта Symbol), размер шрифта – 12 кегль, обычный, межстрочный интервал – 1.5, отступ – 1.25 см. Десятичные дроби (0.1; 0.9; 2.3) необходимо писать через точку

Научная статья / Обзорная статья (*оставить тип своей рукописи*)

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/000>

Моделирование взаимодействия диффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта (заголовки и подзаголовки – равнение по левому краю)

Н. Н. Афонин^{*1}, В. А. Логачева²

¹Воронежский государственный педагогический университет,

ул. Ленина, 86, Воронеж 394043, Российская Федерация

(официальное название без сокращений и адрес с сайта организации)

²Воронежский государственный университет,

Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

(на русском языке)

Рекомендуемый объем аннотации – 200–250 слов. В ней должны быть четко обозначены следующие составные части:

Цель статьи: актуальность, формулировка научной проблемы, цель статьи.

Экспериментальная часть: даются сведения об объекте, конкретных методах исследования.

Выводы: излагается краткая формулировка результатов исследования, основные положения, практическая и научная ценность.

Ключевые слова: должны отражать основные положения, результаты, терминологию научного исследования. Рекомендуемое количество ключевых слов – 5–10 без точки в конце предложения.

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24128.

Благодарности: исследования методами порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института.

(в этом разделе указывают организации, оказавшие финансовую поддержку, и людей, помогавших автору подготовить настоящую статью)

Для цитирования: Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодействия диффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 000–000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/0000>

For citation: Afonin N. N., Logacheva V. A. Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 000–000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/0000>

*Афонин Николай Николаевич, e-mail: nafonin@vspu.ac.ru (автор, ответственный за переписку)

© Афонин Н. Н., Логачева В. А., 2022

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Original article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/0000>

Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt

(первое слово заглавия статьи приводят с прописной буквы, остальные слова – со строчной буквы, кроме собственных имён, общепринятых аббревиатур и т. п.)

N. N. Afonin^{*1}, V. A. Logacheva²

¹Voronezh State Pedagogical University,
86 ul. Lenina, Voronezh 394043, Russian Federation
(адрес берется с английского сайта организации)

²Voronezh State University,
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

(переводится на английский язык текст аннотации)

Purpose:

Experimental:

Conclusions:

Keywords: Modelling, Interdiffusion reaction, Kirkendall effect, Interphases, Polycrystalline Films, Complex oxides

Funding: This work was funded by RFBR according to the research project No. 18–29–24128.

Acknowledgments: The DTATGA, XRD and SEM studies were performed on the equipment of the Engineering Center of Saint Petersburg State Institute of Technology.

For citation: Afonin N. N., Logacheva V. A. Modeling of interdiffusion and phase formation in the thin-film two-layer system of polycrystalline oxides titanium and cobalt. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;24(1): 000–000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/0000>

Для цитирования: Афонин Н. Н., Логачева В. А. Моделирование взаимодиффузии и фазообразования в тонкопленочной двухслойной системе поликристаллических оксидов титана и кобальта. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 000–000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/0000>

*Nikolay N. Afonin, nafonin@vspu.ac.ru

© Afonin N. N., Logacheva V. A., 2022

The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

ОСНОВНОЙ ТЕКСТ СТАТЬИ

(статьи журнала структурированы по схеме IMRAD)

В 2022 году все статьи будут переводиться на английский язык, требования к русскоязычной версии статьи, отдаваемой в перевод:

1. Автор должен снабжать статью глоссарием, охватывающим все научные термины для нее.
2. Избегать длинных предложений (4 и более строк).
3. Избегать сложносочиненных предложений.
4. Избегать последовательные обороты в родительном падеже (не более 3х в одном предложении).
5. Избегать большое количество причастных и деепричастных оборотов (в одном предложении их не должно быть более 2х).
6. Автор должен сообщить свой e-mail и сотовый телефон, чтобы переводчик смог связаться с ним для консультации по непонятным частям текста.

1. Введение

(1–2 стр.) – постановка научной проблемы, ее актуальность, связь с важнейшими задачами, которые нужно решить. Необходимо обозначить проблемы, не решенные в предыдущих исследованиях, которые призвана решить данная статья. Необходимо описать основные современные исследования и публикации, на которые опирается автор. Желательно рассмотреть 20–30 источни-

ков из которых, не менее 15 являются научными статьями, не более 20 % являются собственными работами, не менее 30 % являются зарубежными статьями в оригинале, не менее 50 % источников, в том числе зарубежные, опубликованы в последние пять лет. Важно провести сравнительный анализ с зарубежными публикациями по заявленной проблематике. **Цель статьи** вытекает из постановки научной проблемы.

В журнале принят Ванкуверский стиль цитирования (отсылка в тексте в квадратных скобках, полное библиографическое описание источника в списке литературы в порядке упоминания в тексте статьи).

Пример оформления:

Монокристаллы дифторидов щелочноземельных металлов широко применяются в качестве материалов фотоники [1–3], в том числе как матрицы для легирования редкоземельными ионами [4, 10].

Ссылаться нужно только на оригинальные источники из научных журналов, включенных в глобальные индексы цитирования. Следует указать фамилии авторов (необходимо в описание вносить всех авторов, не сокращая их до трех, четырех и т. п.), название статьи, название журнала, год издания, том (выпуск), номер, страницы, DOI (Digital Object Identifier <https://search.crossref.org/>). В списке литературы обязательно указывать этот идентификатор или адрес доступа в сети Интернет. Ссылки на авторефераты диссертаций на соискание ученой степени допускаются при наличии их электронных версий. Интересующийся читатель должен иметь возможность найти указанный литературный источник в максимально сжатые сроки. Ссылки на источники, неопубликованные в сети Интернет, недопустимы.

2. Экспериментальная часть

(2–3 стр.) – в данном разделе описываются процесс организации эксперимента, примененные методики, использованная аппаратура; даются подробные сведения об объекте исследования; указывается последовательность выполнения исследования и обосновывается выбор используемых методов.

3. Результаты и обсуждение

(6–8 стр.) – результаты исследования должны быть изложены кратко, но при этом содержать достаточно информации для оценки сделанных выводов. Также должно быть обосновано, почему для анализа были выбраны именно эти данные. Все названия, подписи и структурные элементы графиков (размерность величин на осях указывается после запятой), таблиц, схем, единицы измерений и т. д. оформляются на русском и **отдельно** английском языках. **Формулы набираются только средствами Microsoft Office Equation 3 или или Math Type** по левому краю. Латинские буквы набирают курсивом; русские, греческие буквы, цифры и химические символы, критерии подобия – прямым шрифтом.

Подзаголовки в разделах набираются курсивом.

Пример оформления:

2.1. Рентгенодифракционные исследования

Пример оформления подрисуночных подписей в тексте: рис. 1, кривая 1, рис. 2б.

Список подрисуночных подписей на русском и английском языках размещается в конце статьи после сведений об авторах.

Рисунки и таблицы не ставятся в текст статьи, размещаются на отдельной странице. Дополнительно рисунки на **русском и английском** языках представляются отдельными файлами в формате *.tif, *.jpg, *.cdr, *.ai. с разрешением **не менее 300 dpi**. Каждый файл именуется по фамилии первого автора и номеру рисунка.

4. Выводы или Заключение

(1 абзац) – заключение содержит краткую формулировку результатов исследования. Повторы излагаемого материала недопустимы. В этом разделе необходимо сопоставить полученные резуль-

таты с обозначенной в начале работы целью. В заключении делаются выводы, обобщения и рекомендации, вытекающие из работы, подчеркивается их практическая значимость, а также определяются основные направления для дальнейшего исследования в этой области.

Заявленный вклад авторов

После фамилии и инициалов автора в краткой форме описывается его личный вклад в написание статьи – идея, написание статьи, научное редактирование текста, исполнитель гранта и т. д.

Пример 1:

Афонин Н. Н. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы. Логачева В. А. – проведение исследования, написание обзора и редактирование текста.

Пример 2:

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

(библиографическое описание документов оформляется в соответствии с Vancouver Style. Включаются только рецензируемые источники)

Примеры оформления:

Статьи в научных журналах

1. Luo Y., Zhao J. Plasmon-exciton interaction in colloiddally fabricated metal nanoparticle-quantum emitter nanostructures. *Nano Research*. 2019;12(9): 2164–2171. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2390-z>
2. Александров А. А., Маякова М. Н., Воронов В. В., Поминова Д. В., Кузнецов С. В., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Лысакова Е. И., Фёдоров П. П. Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида кальция. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 3–10. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>
3. Рябцев С. В., Шапошник А. В., Самойлов А. М., Синельников А. А., Солдатенко С. А, Кущев С. Б., Иевлев В. М. Тонкие пленки оксида палладия для газовых сенсоров. *Доклады Академии наук, сер. Физическая химия*. 2016;470(5): 550–553. <https://doi.org/10.7868/S0869565216290168>

Книги и монографии

4. Кофстад П. *Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов*. М.: Мир; 1975. 396 с.
5. Fedorov P. P., Osiko V. V. Crystal growth of fluorides. In: *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*. P. Capper (ed.). Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. John Wiley & Son. Ltd.; 2005. pp. 339-356. <https://doi.org/10.1002/9780470012086.ch11>
6. Третьяков Ю.Д. *Твердофазные реакции*. М.: Химия; 1978. 360 с.

Материалы конференции

7. Афонин Н. Н., Логачева В. А., Ховив А. М. Синтез и свойства функциональных нанокристаллических тонкопленочных систем на основе сложных оксидов железа и титана. *Аморфные и микрокристаллические полупроводники: Сборник трудов IX международной конференции, 7–10 июля 2014, Санкт-Петербург*. СПб.: Издательство Политехнического университета; 2014. с. 356–357.

Интернет ресурс

8. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*. Режим доступа: www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71

References

Примеры оформления:

Journal article

1. Luo Y., Zhao J. Plasmon-exciton interaction in colloiddally fabricated metal nanoparticle-quantum emitter nanostructures. *Nano Research*. 2019;12(9): 2164–2171. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2390-z>
2. Alexandrov A. A., Mayakova M. N., Voronov V. V., Pominova D. V., Kuznetsov S. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Fedorov P. P. Synthesis upconversion luminophores based on calcium fluoride. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(1): 3–10. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>
3. Ryabtsev S. V., Shaposhnik A. V., Samoylov A. M., Sinelnikov A. A., Soldatenko S. A., Kushchev S. B., Ievlev V. M. Thin films of palladium oxide for gas sensors. *Doklady Physical Chemistry*. 2016;470(2): 158–161. <https://doi.org/10.1134/s0012501616100055>

Book: print

4. Kofstad P. *Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides*. Wiley-Interscience; 1972. 382 p.
5. Fedorov P. P., Osiko V. V. Crystal growth of fluorides. In: *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*. P. Capper (ed.). Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. John Wiley & Son. Ltd.; 2005. pp. 339–356. <https://doi.org/10.1002/9780470012086.ch11>
6. Tretyakov Yu. D. *Solid phase reactions*. Moscow: Khimiya Publ.; 1978. 360 p. (In Russ.)

Conference proceeding: individual paper

7. Afonin N. N., Logacheva V. A., Khoviv A. M. Synthesis and properties of functional nanocrystalline thin-film systems based on complex iron and titanium oxides. In: *Amorphous and microcrystalline semiconductors: Proc. 9th Int. Conf., 7–10 July 2014*. St. Petersburg: Polytechnic University Publ.; 2014. p. 356–357. (In Russ.)

Website

8. NIST Standard Reference Database 71. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*. Available at: www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71

Если нет переведенной версии, дается его английский перевод. Транслитерируются только фамилии авторов и русскоязычные названия издательств. Для автоматической транслитерации в латиницу рекомендуется обращаться на сайт <https://www.translit.ru> (стандарт транслитерации BSI – настройка перед транслитерацией). Если статья опубликована только на русском языке, указать в конце библиографической ссылки **перед** DOI (In Russ., abstract in Eng.).

Информация об авторах

(приводится на русском и английском языках)

Полные фамилия, имя и отчество авторов; степень, звание, должность, место работы, официальное название организации без сокращений, город, страна. ORCID (зарегистрировать ORCID <https://orcid.org/register>) и электронная почта указываются на следующей строке.

Пример оформления:

Афонин Николай Николаевич, д. х. н., с. н. с., профессор кафедры технологических и естественно-научных дисциплин, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9163-744X>; nafonin@vspu.ac.ru

Nikolay N. Afonin, DSc in Chemistry, Research Fellow, Professor at the Department of Science and Technology Studies, Voronezh State Pedagogical University (Voronezh, Russian Federation).

<https://orcid.org/0000-0002-9163-744X>; nafonin@vspu.ac.ru

Логачева Вера Алексеевна, к. х. н., с. н. с. кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>; kcmf@main.vsu.ru

Vera A. Logachova, PhD in Chemistry, Research Fellow at the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University (Voronezh, Russian Federation).
<https://orcid.org/0000-0002-2296-8069>; kcmf@main.vsu.ru

Воронов Валерий Вениаминович, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).
<https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>; voronov@lst.gpi.ru
 Valery V. Voronov, PhD in Physics and Mathematics, Head of the Laboratory, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Science (Moscow, Russian Federation).
<https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>; voronov@lst.gpi.ru

Поступила в редакцию 30.01.2022; одобрена после рецензирования 15.02.2022; принята к публикации 15.03.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.

На следующем листе предоставляются названия рисунков и таблиц на русском и английском языках.

Пример оформления:

Рис. 1. Зависимости параметров a и c тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры окисления T_{ox} : 1 – однофазные пленки PdO; 2 – гетерофазные пленки PdO + Pd; 3 – данные эталона ASTM [22, 23]

Fig. 1. Dependences of the parameters a and c of the tetragonal lattice of nanocrystalline PdO films on the oxidation temperature T_{ox} : 1 – single-phase PdO films, 2 – heterophase PdO + Pd films; 3 – data of the ASTM standard [22, 23]

Таблица 1. Значения относительной электроотрицательности (ОЭО) некоторых химических элементов [30] и доля ионной составляющей химической связи в бинарных соединениях состава АВ, образованных этими элементами

Table 1. The values of relative electronegativity (ENE) of some chemical elements [30] and the proportion of the ionic component of the chemical bond in binary compounds of the AB composition formed by these elements

Пример оформления рисунков:

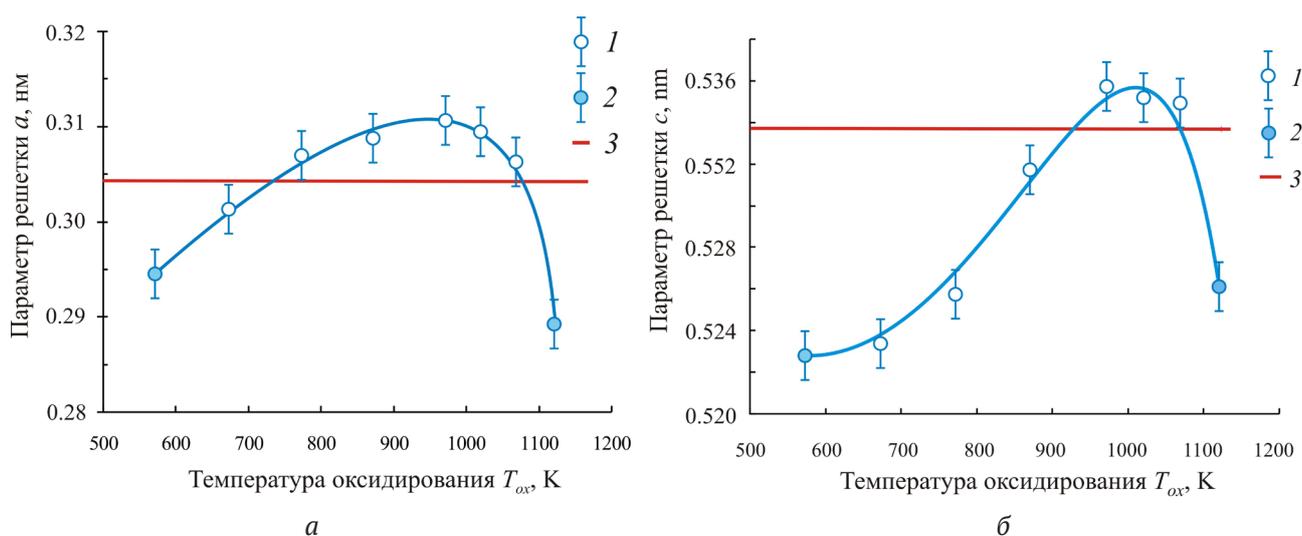


Рис. 1. Зависимости параметров a и c тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры окисления T_{ox} : 1 – однофазные пленки PdO; 2 – гетерофазные пленки PdO + Pd; 3 – данные эталона ASTM [22, 23]

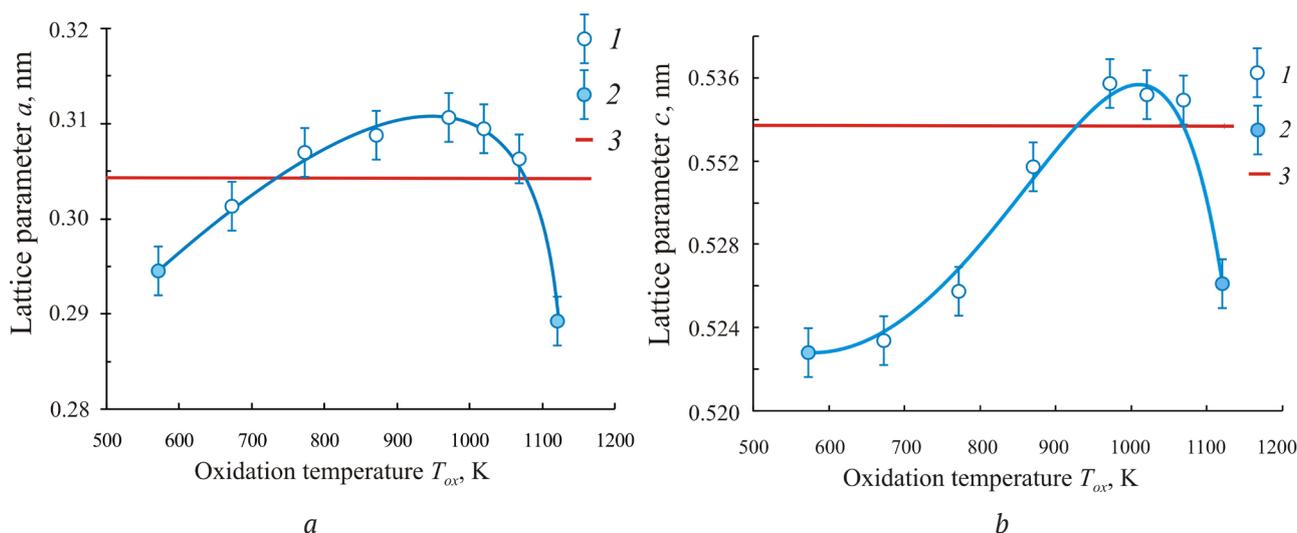


Fig. 1. Dependences of the parameters a and c of the tetragonal lattice of nanocrystalline PdO films on the oxidation temperature T_{ox} : 1 – single-phase PdO films; 2 – heterophase PdO + Pd films; 3 – data of the ASTM standard [22, 23]

Пример оформления таблиц:

Таблица 1. Значения ионных радиусов палладия Pd²⁺ и кислорода O²⁻ [30–32]

Ион	Координационное число КЧ	Координационный многогранник	Значения ионных радиусов R_{ion} , нм
Pd ²⁺	4	Квадрат (прямоугольник)	0.078 [30]; 0.086 [31]; 0.078 [32]
O ²⁻	4	Тетрагональный тетраэдр	0.132 [30]; 0.140 [31]; 0.124* [31]; 0.132 [32]

* Значения ионного радиуса получены на основании квантово-механических расчетов.

Table 1. Values of palladium Pd²⁺ and oxygen O²⁻ ionic radii [30 – 32]

Ion	Coordination number CN	Coordination polyhedron	Values of ionic radii R_{ion} , nm
Pd ²⁺	4	Square (rectangular)	0.078 [30]; 0.086 [31]; 0.078 [32]
O ²⁻	4	Tetragonal tetrahedron	0.132 [30]; 0.140 [31]; 0.124* [31]; 0.132 [32]

*The values of ionic radius were obtained on the basis of quantum mechanical calculations.

ГЛОССАРИЙ НАУЧНЫХ ТЕРМИНОВ

(формируется отдельным файлом)

Пример глоссария:

Параметры оксидных пленок, анодно образованных на сплавах Ag-Zn с различной вакансионной дефектностью поверхностного слоя

С. Н. Грушевская, А. В. Введенский, В. О. Зайцева

Parameters of oxide films anodically formed on Ag-Zn Alloys with different concentrations of vacancy defects in the surface layer

S. N. Grushevskaya, A. V. Vvedenskii, V. O. Zaitseva

Автор для переписки - Грушевская Светлана Николаевна, e-mail: sg@chem.vsu.ru, phone: +7(903) 857-32-08.

Анодное окисление	Anodic oxidation
Вольтамперометрия	Voltammetry
Диффузионно-лимитируемый	Diffusion-limited

Изопропиловый спирт	Isopropyl alcohol
Коррозионный потенциал	Open-circuit potential
Коттрелевские координаты	Cottrel coordinates
Кулонометрия	Coulometry
Обесцинкование	Dezincification
Оксидообразование	Oxide formation
Перенапряжение	Overpotential
Поляризация	Polarization
Потенциал свободной коррозии	Open-circuit potential
Потенциодинамический	Potentiodynamic
Потенциостат	Potentiostat
Реактивы классификации «х.ч.»	Chemically pure reagents
Рентгеновская дифрактометрия	X-ray diffractometry
Сканирующая электронная микроскопия	Scanning electron microscopy
Структурно-разупорядоченный	Structure-disordered
Токовый транзист	Current transient
Эпоксидная смола	Epoxy resin

СОПРОВОДИТЕЛЬНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

(пересылаются в формате PDF)

Сопроводительное письмо (с указанием возможности открытой публикации)

Лицензионный договор *(подписывается всеми авторами)* <https://journals.vsu.ru/kcmf/Licensingcontract>

КОРРЕКТУРА

Текст, передаваемый в перевод, является окончательным и не подлежит каким-либо правкам после его перевода. Все вопросы автор обсуждает непосредственно с переводчиком. Корректурa английского текста статьи осуществляется в вордовском файле с использованием функции исправлений:

<https://support.office.com/ru-ru/article/%D0%98%D1%81%D0%BF%D1%80%D0%B0%D0-%B2%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D1%8F-%D0%B2-word-197ba630-0f5f-4a8e-9a77-3712475e806a>

После набора статья направляется авторам на корректуру и должна быть выслана в редакцию не более чем **в трехдневный срок**. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок, допущенных при наборе, и незначительные изменения в тексте и таблицах. Исправления вносятся в pdf файл статьи, выбрав инструменты «выделение» и «комментарии и пометки».



Аннотации на английском языке

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9049>**Synthesis and study of the properties of synthetic analogues of the mineral naffildite with the participation of rare earth elements****R. M. Agaeva², Sh. H. Mammadov¹, D. S. Azhdarova¹, V. M. Ragimova¹, O. M. Aliyev¹**¹*Nagiev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of Azerbaijan National Academy of Sciences, 113 G. Javid ave., Baku, AZ1143, Azerbaijan*²*Azerbaijan State Pedagogical University, 68 G. Hajibekli ave., Baku, AZ1000, Azerbaijan***Abstract**

In recent years, there has been a significant increase in interest in ternary and quaternary compounds with the participation of rare earth elements (REE), as well as copper, antimony, and bismuth, which have a wider range of physical properties. Due to their valuable physical properties, they have become promising targets of research for modern materials science. Therefore, the purpose of this work is to study the properties of synthetic analogues of naffildite with the participation of rare earth elements.

The samples were synthesised from ternary sulphides (in the case of obtaining $\text{Cu}_2\text{LaSb}_3\text{S}_7$, $\text{Cu}_2\text{CeSb}_3\text{S}_7$, $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$ and $\text{Cu}_2\text{NdSb}_3\text{S}_7$) by fusion in sealed quartz ampoules, preliminarily evacuated to a residual pressure of 10^{-3} mmHg at 950–1100 K for 8 hours. The remaining antimony and bismuth-containing analogues, due to the peritectic nature of formation, were synthesised through batches ($2\text{Cu} + \text{Ln} + 3\text{Sb}(\text{Bi}) + 7\text{S}$) from especially pure elements. After completion of the reaction, homogenizing annealing was carried out for a month at 600–700 K, depending on the composition. The obtained samples were investigated by differential thermal (DTA), X-ray phase (XRD) and microstructural (MSA) analyzes, as well as by measuring the microhardness and determining the density.

Compounds of the $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$ or $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$ (Ln – REE) type have been synthesised by direct synthesis from elements or from the ligature $\text{CuSb}_2(\text{CuBi}_2\text{S}_2)$ and $\text{LnSb}_3(\text{LnBi}_3\text{S}_3)$. It was found that they are isostructural and crystallize in the orthorhombic system ($\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$, $a = 14.490 \div 14.264$, $b = 21.422 \div 21.206$, $c = 3.902 - 3.804$ Å; $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$, $a = 14.722 \div 14.506$, $b = 21.864 \div 21.564$, $c = 4.142 \div 3.464$ Å; $Z = 4$, simple group Pbnm or Pbn₂) and belong to the structure type of naffildite $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{Bi}_2\text{S}_7$. $\text{Cu}_2\text{LaSb}_3\text{S}_7$, $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$ and $\text{Cu}_2\text{NdSb}_3\text{S}_7$ melt congruently at 975, 985, and 1015 K, respectively, and other compounds are formed by a peritectic reaction.

Keywords: compound, crystal structure, naffildite, lattice parameters, electrical conductivity, thermal electromotive force.

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9050>**A refined phase diagram of the GeTe–Bi₂Te₃ system****T. M. Alakbarova^{1,2}, H.-J. Meyer², E. N. Orujlu³, M. B. Babanlu³**¹*Azerbaijan State Oil and Industry University, 16/21 Azadliq ave., Baku AZ-1010, Azerbaijan*²*Section for Solid State and Theoretical Inorganic Chemistry, Institute of Inorganic Chemistry, University of Tübingen, D-72076, Tübingen, Germany*³*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry after M.Nagiev of the Azerbaijan National Academy of Sciences, 113, H. Javid ave., Baku, AZ1143, Azerbaijan***Abstract**

Updated phase diagram of the GeTe–Bi₂Te₃ system was constructed using differential thermal, X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy (SEM) results of alloys synthesised with specially developed technology. The refined version significantly differs from those reported so far. The presented phase diagram reflects six ternary compounds: $\text{Ge}_4\text{Bi}_2\text{Te}_7$, $\text{Ge}_3\text{Bi}_2\text{Te}_6$, $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$, GeBi_2Te_4 , GeBi_4Te_7 , and $\text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$.

The study determined that the first two compounds are formed as a result of solid-state reactions at temperatures of 750–800 K, and the latter four are formed as a result of peritectic reactions at 863, 854, 848, and 843 K, respectively. Wide homogeneity regions based on the initial binary compounds were also found. These regions reach 10 mol% at room temperature. The coordinates of eutectic point are 83 mol% Bi₂Te₃ and 838 K. It crystallises at 838 K. It was found that all the identified ternary compounds crystallise in a tetradymite-like layered structure. $\text{Ge}_4\text{Bi}_2\text{Te}_7$, $\text{Ge}_3\text{Bi}_2\text{Te}_6$, $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$, and GeBi_2Te_4 compounds belong to the $n\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$ homologous series. Their crystal lattices are formed by the insertion of GeTe bilayers into the quintuple Bi₂Te₃ layers. GeBi_4Te_7 and $\text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$ compounds are representatives of the $\text{GeTe-}m\text{Bi}_2\text{Te}_3$ homologous series and have a mixed-layer structure. The parameters of the crystal lattices of the compounds were determined by the Rietveld method based on their powder diffraction data.

Keywords: Germanium-bismuth tellurides, Phase diagram, Layered tetradymite-like structures, Solid solutions

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9051>**Preparation and characterisation of cobalt and cobalt-zinc ferrites for magnetorheological materials****Yu. S. Haiduk¹, E. V. Korobko², D. A. Kotsikau¹, I. A. Svitov¹, A. E. Usenka¹, V. V. Pankov¹**¹Belarusian State University, 4 Nezavisimosty pr., Minsk 220030, Belarus²A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus, 15 P. Brovki ul., Minsk 220072, Belarus**Abstract**

The aim of this study was to study the structure, morphology, magnetic, and magnetorheological properties of cobalt and cobalt-zinc ferrite powders to be used as a functional component of magnetorheological fluids.

Ferrites of cobalt CoFe_2O_4 and cobalt-zinc $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ were obtained by combined hydrolysis of inorganic metal salt in aqueous solutions followed by thermal treatment of the precipitates. The ferrites were studied by means of X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, IR spectroscopy, and magnetometry.

The synthesised ferrites are polydispersed powders with the size of primary particles of 300–400 nm and the size of the coherent scattering regions of 22–33 nm. They demonstrate a high shear stress in magnetorheological suspensions, which is 2.5 times higher than that of the nanosized particles. High-temperature annealing results in a significant increase in the specific magnetisation of the powders, as well as the shear stress in suspensions prepared on their basis. Doping cobalt ferrite with zinc leads to an increase in the specific magnetisation and rheological characteristics.

The studied materials have a high shear stress in suspensions (~ 2.5 kPa at 650 mT) and can be used as functional fillers for magnetorheological materials.

Keywords: Cobalt ferrite, Cobalt-zinc ferrite, Magnetorheological materials

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9052>**Formation of a solvate of manganese(III) acetylacetonate with chloroform****V. P. Zlomanov, R. S. Eshmakov, I. V. Prolubshchikov**

Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation

Abstract

Metal acetylacetonates are coordination compounds consisting of the acetylacetonate anion ($\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$, indicated as acac) and metal ions. Typically, both oxygen atoms of the anion bind with the metal and form a six-membered chelate ring. The simplest complexes have the formulas $\text{M}(\text{acac})_3$ and $\text{M}(\text{acac})_2$. Many complexes are soluble in organic solvents, and such solutions are used for the synthesis of catalysts. The processes of formation of solvates of acetylacetonates of various metals have not been studied properly. It should be noted that the determination of the composition and properties of solvates is important for understanding the peculiarities of the extraction processes of metal acetylacetonates. Manganese(III) acetylacetonate $\text{Mn}(\text{acac})_3$, for example, is also widely used. The recrystallisation of the complex is most commonly conducted from solutions in chloroform, and in this case, the corresponding solvates may be formed, which can affect the structure and properties of $\text{Mn}(\text{acac})_3$. There are no data on the synthesis conditions and the composition of the solvates of manganese(III) acetylacetonate with chloroform. Therefore, the purpose of this work is to study the possibilities of its formation and to establish the composition of such solvates.

The formation of the solvate in solution was established using Fourier IR spectroscopy by the shift of the absorption band of the C-H chloroform bond. The composition of the $\text{Mn}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{CHCl}_3$ solvate was determined using gravimetric analysis.

Keywords: Manganese, Acetylacetonate, Solvate, Gravimetric analysis, IR spectroscopy

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9053>**The influence of the physicochemical nature of the components of the $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}$, MnO_2/GaAs , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$, MnO_2/InP , TiO_2/InP , and SnO_2/InP heterostructures and the oxidation conditions on the surface morphology of the synthesised films****A. S. Kovaleva¹, B. V. Sladkopezvtsev¹, A. A. Samsonov¹, S. I. Alferova², D. G. Kovalev¹, S. A. Titov¹, N. D. Pryakhin¹, I. Ya. Mittova¹**¹Voronezh State University, ¹Universitetskaya pl., Voronezh, 394018, Russian Federation²Voronezh State Pedagogical University, 86 ul. Lenina, Voronezh, 394043, Russian Federation**Abstract**

The formation of oxide functional films on the surface of semiconductors is a serious technological challenge, which is even more complicated in the nanometre thickness range. It is necessary to form films with specified values of thickness, resistivity, and a certain surface morphology for practical applications. Such films are used in micro- and optoelectronics, environmental monitoring, and alternative energy devices. The goal of this work is to establish the features of the surface morphology of thin films formed as a result of the thermal oxidation of the MnO_2/GaAs , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$, MnO_2/InP , TiO_2/InP , and SnO_2/InP heterostructures depending on the physicochemical nature of the components and the oxidation conditions.

The synthesis of thin films on the InP and GaAs surfaces was carried out by thermal oxidation under the influence of magnetron-deposited layers of chemostimulator-modifiers. The thickness of the formed films and their composition were determined by laser ellipsometry, X-ray phase analysis, and infra-red spectroscopy. The scanning tunnel and atomic force microscopy were used to determine the morphological characteristics of the films and their dependence on the type of semiconductor substrate, the nature of the chemostimulator-modifier, and the conditions of the thermal oxidation.

The application to the GaAs and InP surfaces of the most effective chemostimulator-modifiers (V_2O_5 and MnO_2) of thermal oxidation and higher temperatures of the oxidation process contributed to the formation of smoother and nanostructured films.

Keywords: Gallium arsenide, Indium phosphide, Heterostructure, Thermal oxidation, Surface morphology, Grain size

Acknowledgements: The research results were partially obtained using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9054>

The interconnection of efficiency and the degree of aggregation of nanofiller in polymer nanocomposites

G. V. Kozlov, I. V. Dolbin

Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, 173 Chernyshevski ul., Nalchik 360004, Russian Federation

Abstract

The rule of mixtures was the first theoretical model, used for a description of the elastic modulus of multicomponent systems, including those of polymer nanocomposites. However, the use of nominal magnitudes of the characteristics of system components in such an approach led to overestimated values of their elastic modulus. Therefore, various modified versions of the rule of mixtures are currently used for this purpose, which significantly complicate its application and do not indicate the physical factors leading to overestimated theoretical results.

In this study, a modified rule of mixtures was proposed, taking into account the decrease in the effective (actual) elastic modulus of the nanofiller in a polymer matrix of the nanocomposite compared to the nominal value determined only by the aggregation of the nanofiller. It is known that the aggregation process is the main negative factor reducing the final properties of nanomaterials, while other factors (for example, the interfacial adhesion level, nanofiller orientation, etc.) depend on the degree of aggregation. The physical sense of the aggregation process is a decrease in the relative proportion of nanofiller-polymer matrix interfacial regions, i.e., the effectiveness of a nanofiller as a reinforcing element of a nanocomposite is determined by its ability to generate high-modulus interfacial regions.

The rule of mixtures modified in this way correctly describes the dependence of the elastic modulus of the nanocomposite on the content of the nanofiller, regardless of the type of the latter (carbon nanotubes, graphene, etc.). Therefore, the nanofiller efficiency indicator can serve as a complex parameter that is characteristic of the nanocomposite quality.

Keywords: The rule of mixtures, Nanocomposite, Carbon nanotubes, Graphene, Aggregation, Elastic modulus, Interfacial regions

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9055>

Characteristics of the formation and composition of $Al_xGa_{1-x}N/AlN/por-Si/Si(111)$ heterostructures grown using a porous silicon buffer layer

A. S. Lenshin^{1,2}, P. V. Seredin¹, D. S. Zolotukhin¹, A. N. Beltyukov³, A. M. Mizerov⁴, I. A. Kasatkin⁵, A. O. Radam¹, E. P. Domashevskaya¹

¹*Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation*

²*Voronezh State University of Engineering Technologies, 19 pr. Revolyutsii, Voronezh 394036, Russian Federation*

³*Udmurt Federal Research Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 34 T. Baramzina ul., Izhevsk 426067, Russian Federation*

⁴*Alferov Federal State Budgetary Institution of Higher Education and Science Saint Petersburg National Research Academic University of the Russian Academy of Sciences, Building 3, letter A, 8 Khlopin ul., Saint Petersburg 194021, Russian Federation*

⁵*Saint Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya naberezhnaya, Saint Petersburg 199034, Russian Federation*

Abstract

In this work, we studied the efficiency of introducing nanoporous silicon as a buffer layer in the growth of $Al_xGa_{1-x}N/AlN/Si(111)$ on a single-crystal silicon by molecular beam growth technology. We also considered its influence on the morphological characteristics and atomic composition of the surface layers of heterostructures. As determined by X-ray diffraction, microscopic, and X-ray photoelectron methods, the heterostructure grown on Si(111) *n*-type monocrystalline silicon wafer with nanoporous por-Si buffer layer has a more homogeneous epitaxial layer, and the surface morphology of the layer is also more homogeneous.

Keywords: Porous silicon buffer layer, Heterostructures, Epitaxy

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9056>

Corrosion inhibition of steel by selected homologues of the class 3-alkyl-5-amino-1H-1,2,4-triazoles in acidic media

D. V. Lyapun, A. A. Kruzilin¹, D. S. Shevtsov, Yu. V. Aseeva, Kh. S. Shikhaliev

¹*Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation*

Abstract

The use of hydrochloric acid in the treatment of the bottomhole formation zone leads to the significant corrosion of metals, as well as hydrogen and chloride stress cracking of pump compressor pipes. In order to solve this problem, corrosion inhibitors are added to a hydrochloric acid solution. This article presents the results of a study of the anticorrosive activity of a number of derivatives of the class of 3-alkyl-5-amino-1H-1,2,4-triazole under the conditions of hydrochloric acid corrosion of low-carbon steel.

During the study, selected 3-alkyl-5-amino-1H-1,2,4-triazoles were synthesized. Their structure was confirmed and proved using NMR spectroscopy and HPLC/MS spectrometry. Regularities of the anticorrosive action of the investigated compounds have been established using polarization electrochemical studies and gravimetric direct corrosion tests. Corrosion rates, inhibition coefficients and degrees of protection have been calculated for all inhibitors. The probable mechanism of the inhibitory action of the studied compounds has been substantiated using quantum chemical calculations based on the density functional theory using the Gaussian program.

It was shown that the structure of the alkyl substituents has the greatest effect on the inhibitory activity of the studied compounds. The mechanism was proposed for the adsorption of the inhibitor, which explained the increase in protective properties with an increase in the

length of the alkyl substituent. The high hydrophobicity of the aliphatic fragment, not involved in the chemisorption process, additionally prevents the acid solution from contacting the metal surface, while the heterocyclic moiety ensures the sorption of the inhibitor on the metal surface.

As a result, it was shown that derivatives of the homologous series of 3-alkyl-5-aminotriazole are suitable as inhibitors of acid corrosion of ST-3 steel. The minimum length of a hydrocarbon radical at which significant inhibitory activity was observed is 7 carbon atoms. Protection degrees of 65–85% were achieved when 3-heptyl-5-amino-1H-1,2,4-triazole additives at a concentration of at least 2 g/L were added to the hydrochloric acid solution.

Keywords: Metal corrosion, Steel, corrosion inhibitors, Heterocyclic compounds, Aminotriazoles, Physicochemical research methods, Drilling equipment

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/3685>

Specifics of the formation of regular opal structures from spherical silica particles in various colloidal solutions

V. A. Maslov¹, S. B. Kravtsov¹, I. A. Novikov¹, V. A. Usachev², P. P. Fedorov¹, V. B. Tsvetkov¹, E. G. Yarotskaya¹

¹ Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilova str., Moscow 119991, Russian Federation.

² Bauman Moscow State Technical University 5 2nd Baumanskaya ul., app. 1, Moscow 105005, Russian Federation

Abstract

Photonic crystal opal matrices are bulk spatial periodic structures based on amorphous spherical silica particles whose size is compatible with the wavelengths of the visible light spectrum. These structures are very promising and can be used as matrices for new functional materials.

The article studies the formation of a regular opal structure on dielectric substrates by means of the evaporation of droplets and layers of colloidal solutions based on water and ethanol with various concentrations of spherical SiO₂ particles with a diameter of about 250 nm synthesised using the Stöber method.

Keywords: Opal structures, Evaporation-induced self-assembly method, Tetraethoxysilane, Sedimentation, Lyophilic medium, Iridescence

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9057>

Effect of the morphology and composition of trimetallic PtCuAu/C catalysts on the activity and stability of the methanol oxidation reaction

V. S. Menshchikov, S. V. Belenov, A. Yu. Nikulin

Southern Federal University, 105/42 Bolshaya Sadovaya str., Rostov-on-Don 344006, Russian Federation

Abstract

A study on the influence of the method for obtaining trimetallic PtCuAu/C catalysts on their activity in the oxidation of methanol has been carried out.

The structural characteristics of the obtained trimetallic catalysts have been studied by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The nanoparticles of the material obtained by the galvanic synthesis method had a size twice as large (~ 6 nm) than the nanoparticles of the material obtained by the co-deposition of metal precursors. According to the results from the accelerated stress testing of catalysts, it was found that the material obtained by the galvanic method of substitution of copper atoms with gold had a higher residual activity in the oxidation of methanol than the commercial Pt/C analogue.

This study shows the potential of obtaining and using multicomponent platinum-containing nanoparticles deposited on a carbon carrier as effective catalysts for use in methanol fuel cells.

Keywords: methanol fuel cells, catalysis, trimetallic catalysts, galvanic replacement

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9058>

The kinetics of cathodic hydrogen evolution on titanium disilicide in a sulphuric acid solution

V. V. Tretyakova, V. V. Panteleeva, A. B. Shein

Perm State University, 15 Bukirev str., Perm 614990, Russian Federation

Abstract

The kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on the TiSi₂ electrode in x M H₂SO₄ + (0.5 - x) M Na₂SO₄ (x = 0.5; 0.35; 0.20; 0.05) solutions were studied using the methods of polarisation and impedance measurements.

The cathodic polarisation curves of TiSi₂ were characterised by a Tafel section with a slope of 0.116–0.120 V at E ranging from -0.30 to -0.48 V (SHE). The value of hydrogen evolution overpotential at $i = 1$ A/cm² for TiSi₂ was 0.90–0.96 V. The kinetic parameters of the hydrogen evolution reaction on silicide were close to the theoretical values for the slow stage of charge transfer.

Based on the measurements of the differential capacitance of the TiSi₂ electrode (at $f = 10$ kHz), depending on the cathodic polarisation and acidity of the electrolyte, it was concluded that a thin dielectric film of silicon dioxide (Si + 2H₂O → SiO₂ + 4H⁺ + 4e⁻) was present on the surface of the silicide. The film was not reduced with low cathodic polarisations.

The impedance spectra of the TiSi₂ electrode at the potentials of the Tafel region were capacitive semicircles with a misplaced centre. The impedance spectra were described by an equivalent electrical circuit, the Faraday impedance of which consisted of a series-connected charge transfer resistance R_1 and a parallel R_2C_2 chain corresponding to the adsorption of atomic hydrogen on the electrode surface. The impedance of the double layer capacitance was modelled using the constant phase element CPE₁. The χ^2 criterion for the circuit was (1.3-3.7)·10⁻⁴ (when

using data modulus weighting), the sum of square deviations was $(1.5–4.1) \cdot 10^{-2}$, and the error in the determination of the values of circuit parameters did not exceed 10 %.

The experimental values of the slopes of $\lg R_{1,E}$, $\lg R_{2,E}$, and $\lg C_{2,E}$ -dependences were close to the theoretical values of the slopes for the discharge-electrochemical desorption mechanism, in which both stages were irreversible and the transfer coefficients of the stages were not equal, when the Langmuir isotherm for adsorbed atomic hydrogen was fulfilled. The reaction of absorption of hydrogen with the kinetic control proceeded at the same time as the hydrogen evolution reaction.

Keywords: titanium disilicide TiSi_2 , hydrogen evolution reaction, sulphuric acid solution, impedance

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9059>

Effect of ethanol vapour sorption on the semiconductor-metal phase transition in powdered vanadium dioxide

E. A. Tutov¹, E. V. Alekseeva¹, A. M. Samoylov², O. Ya. Berezina³, P. P. Boriskov³

¹Voronezh State Technical University, 84 20-Letiya Oktyabrya ul., Voronezh 394006, Russian Federation

²Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

³Petrozavodsk State University, 33 Lenina pr., Petrozavodsk 185910, Russian Federation

Abstract

We studied the effect of ethanol vapour on the parameters of the semiconductor-metal transition in a polycrystalline vanadium dioxide powder of the stable monoclinic phase $\alpha\text{-VO}_2$. It was synthesised by reducing vanadium pentoxide with oxalic acid while heated in air. The DC electrical resistance of the samples was studied between room temperature and 100 °C in a tubular heater, in a microcompressor-generated air stream with saturated ethyl alcohol vapour. It was found that in the presence of ethanol vapour, the hysteresis loop shifted to higher temperatures by ten degrees and its cooling branch (corresponding to the transition of vanadium dioxide from the metallic phase to the semiconductor phase) became stepped.

Keywords: Vanadium dioxide, Semiconductor - metal phase transition, Ethanol vapour, Sorption

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9060>

Polycondensation in a spray of aqueous-alcoholic solution of lactic acid

V. B. Fedoseev¹, E. N. Fedoseeva²

¹G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 49 Tropinina str., Nizhny Novgorod 603950, Russian Federation

²Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23 pr. Gagarina, Nizhny Novgorod 603950, Russian Federation

Abstract

The removal of low molecular weight products of the reaction and heat withdrawal is one of the problems of bulk polycondensation. Polycondensation under spray conditions is an effective way to solve these problems.

Based on the example of the reversible reaction of lactic acid polycondensation, it was shown that size effects can significantly affect the conversion rate, the degree of polymerization, and the rate of processes. Chemical thermodynamics suggests that chemical equilibrium in a spray shifts towards the formation of polylactide. In addition, the recondensation of volatile components (water, lactic acid, solvent) stabilizes the concentration of reagents and the temperature in the spray drops throughout the entire process. Model experiments confirming the obtained regularities are presented. Microscopic observation of sessile drops of aqueous and aqueous-alcoholic lactic acid solutions demonstrated the formation of polylactide under normal conditions (without heating, catalyst, evacuation).

The described regularities are of a thermodynamic nature and are relevant for polymerization and polycondensation processes involving volatile monomers and solvents.

Keywords: Polycondensation, Spray, Polylactide, Microencapsulation, Phase transitions

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9061>

Structural and magnetic properties of Ho-doped CuFe_2O_4 nanoparticles prepared by a simple co-precipitation method

Hoang Bao Khanh¹, V. O. Mittova², Nguyen Anh Tien¹, Pham Thi Hong Duyen³

¹Ho Chi Minh City University of Education, Ho Chi Minh City 700000, Vietnam

²Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko, 10 ul. Studencheskaya, Voronezh 394036, Russian Federation

³Thu Dau Mot University, Binh Duong Province 590000, Vietnam

Abstract

Nanocrystalline copper (II) ferrite with a spinel structure doped with holmium was synthesized by co-precipitation using an aqueous solution of NaOH as a precipitant and subsequent annealing at 800 °C for 60 min. The doping limit was determined by X-ray phase analysis. The similarity of the real and nominal compositions of the doped samples was established by energy-dispersive X-ray spectroscopy using a scanning electron microscope. The obtained particles had an approximately spherical shape, and their size was 40–70 nm (X-ray phase analysis, transmission electron microscopy). The introduction of Ho^{3+} cations to $x = 0.15$ into a CuFe_2O_4 spinel lattice led to a decrease in the average size of crystallites, an increase in the coercive force of nanopowders, and a decrease in excess magnetization and saturation magnetization. Synthesized $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1$ and 0.15) nanopowders were magnetically hard materials with high coercive force.

Keywords: CuFe_2O_4 , Ho-doping, Co-precipitation method, Magnetic properties

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9062>

Investigation of the effect of a multicomponent additive on the structure formation and hardening of cement composites

M. A. Shvedova, O. V. Artamonova, G. S. Slavcheva

Voronezh State Technical University, 84 ul. 20-Letiya Oktyabrya, Voronezh 394006, Russian Federation

Abstract

The development and application of multicomponent multifunctional additives for cement composites is an important research area since the use of such additives allows controlling both the rheological properties of the freshly prepared mixture and the physical and mechanical characteristics of the finished composite.

This work proposes to use a multicomponent multifunctional additive with the composition of “SiO₂ nanoparticle - superplasticiser - polypropylene fibre” for the modification of cement composite materials based on sand and chalky flour. We studied the peculiarities of the influence of this additive on the technological characteristics of mixtures (plasticity and form stability) and the processes of setting-up, hydration, structure formation, and strength gain of the composite materials.

It was shown that the introduction of this additive allows increasing the plasticity limit and structural strength and reducing relative plastic deformations of the cement mixture at the manufacturing stage. At the same time, this additive accelerates the processes of setting-up, hydration, and strength gain of cement composites. It was proved that the increase in strength is due to the formation of a dense structure of hydrated new growths of the cement substance formed by phases of low and highly basic calcium silicate hydrates of various compositions and morphologies, as well as the absence of a portlandite phase.

The optimal ratio of indicators of plasticity and form stability of cement mixtures and the strength of composites based on them obtained by using the studied additive allows us to recommend to use this additive in the innovative construction 3D printing technology.

Keywords: Cement hardening systems, Modification, Structure formation, Multifunctional additives, Rheological characteristics, Compressive strength

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9063>

A model of interdiffusion occurring during the formation of thin metal films on single-crystal silicon under conditions of limited solubility of the components

N. N. Afonin¹, V. A. Logachova²

¹*Voronezh State Pedagogical University, 86 ul. Lenina, Voronezh, 394043, Russian Federation*

²*Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh, 394018, Russian Federation*

Abstract

Thin metal films are used in semiconductor and microelectronic devices to form ohmic and non-ohmic contacts to single-crystal silicon. A common feature of the used Me–Si systems is the low mutual solubility of elements and the polycrystalline nature of metal films. Solid-phase interactions during the deposition of metals on single-crystal silicon and the subsequent vacuum annealing results in the redistribution of the elements near the Me/Si interface. An important task facing the material science of solid-state electronics is to develop a mechanism of solid-phase interaction of metal thin films and single-crystal silicon. The aim of our study – was to develop a quantitative model of interdiffusion in the Me–Si system under conditions of limited solubility of the components.

The article suggests a mechanism of formation of Me–Si systems based on the diffusion and segregation of silicon near the intergrain boundaries of the metal and the limited formation of complexes during the diffusion-induced penetration of metal into silicon. The article suggests a model of reactive interdiffusion in thin metal film – single-crystal silicon systems under conditions of limited solubility of the components. Mathematical modelling was used to study the interaction of magnetron-sputtered metals Ti, W, and Nb with single-crystal silicon during isothermal vacuum annealing. The numerical analysis of experimental distributions of concentrations of Me and Si obtained by Rutherford backscattering spectroscopy allowed us to determine their individual diffusion coefficients in Me–Si systems.

The model can be used for empirical studies of the redistribution of the elements of two-layer systems with limited solubility, as well as to forecast the technological conditions for the production of electronic devices.

Keywords: Modelling, Reactive interdiffusion, Limited solubility, Metal thin films, Single-crystal silicon.