ISSN 2949-1215

Российская Академия Наук

ТРУДЫ

Кольского научного центра РАН

2/2025(16)

СЕРИЯ: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

0+

ISSN 2949-1215
0+

Российская Академия Наук

ТРУДЫ

Кольского научного центра. Серия: Технические науки

2/2025(16)

Научно-информационный журнал
Основан в 2010 году
Выходит 4 раза в год

Учредитель — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ РАН)

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-83502 от 30 июня 2022 г.
выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Научное издание

Редакторы Е. Н. Еремеева, С. А. Шарам, Ю. Н. Еремеева
Технический редактор В. Ю. Жиганов

Подписано к печати 18.11.2025.
Дата выхода в свет 19.11.2025.
Формат бумаги 60×84 ⅛.
Усл. печ. л. 32,67. Заказ № 74. Тираж 500 экз.
Свободная цена.

Адрес учредителя, издателя, редакции и типографии:
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН).
184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14.
Тел.: 8 (81555) 7-53-50; 7-95-95, факс: 8 (81555) 7-64-25.
Электронная почта: ksc@ksc.ru.
Сайт: www.ksc.ru.

СОДЕРЖАНИЕ

ISSN 2949-1215
0+

2/2025(16)

Scientific journal
Published since 2010
Publication frequency — four times a year

Russian Academy of Sciences TRANSACTIONS

Kola Science Centre. Series: Engineering Sciences

Founder — Federal State Budget Institution of Science
Federal Research Centre “Kola Science
Centre of the Russian Academy of Sciences”.

Mass Media Registration Certificate
ПИ No. ФС77-83502 issued by the Federal Service for Supervision
of Communications, Information Technology and Mass Media
on June, 30 2022.

Scientific publication

Editors Ye. N. Yeremeyeva, S. A. Sharam, Yu. N. Yeremeyeva
Technical Editor V. Yu. Zhiganov

14, Fersman str., Apatity, Murmansk region, 184209, Russia.
Tel.: 8 (81555) 7-93-80. Fax: 8 (81555) 7-64-25.
E-mail: ksc@ksc.ru.
www.ksc.ru.

CONTENTS

CHEMICAL TECHNOLOGIES, MATERIAL SCIENCES, METALLURGY

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 9–14.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 9–14.

Научная статья
УДК 538.915
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.001

ВЛИЯНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СТАННАТА БАРИЯ

Вероника Маратовна Зайнуллина[1, 2], Михаил Аркадьевич Коротин[2], Максим Игоревич Власов[3]
[1]Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия
[2]Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия
[3]Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия
[1]veronika@ihim.uran.ru, v.zajnullina@yandex.ru

Аннотация

Методом когерентного потенциала выполнены расчеты электронных спектров кубических твердых растворов $BaSnO_{3-\delta}$, $BaSn_{1-x}Sc_xO_3$, $BaSnO_3H_y$ и $BaSn_{1-x}Sc_xO_3H_y$, где $0 \le x \le 0{,}37$, $0 \le y \le 0{,}37$. Формирование новых состояний в центре энергетической щели $BaSnO_3$ наблюдается только для нестехиометрического $BaSnO_{2{,}875}$ и приводит к уменьшению энергетической щели до 0,9 эВ. Расчетная тенденция увеличения величины энергетической щели с ростом концентрации скандия в гидратированных твердых растворах $BaSn_{1-x}Sc_xO_3H_y$, где x = y, хорошо описывает экспериментальные оптические данные для этого протонного проводника.

Ключевые слова:

электронные и оптические свойства, дефекты замещения и внедрения, кубический твердый раствор станната бария, протонный проводник, метод когерентного потенциала

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по темам государственного задания Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук № 124020600007-8, Института физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук № 122021000039-4, Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук № 124032000068-8.

Финансирование:

государственное задание по темам НИР № 124020600007-8, № 122021000039-4, № 124032000068-8.

Для цитирования:

Зайнуллина В. М., Коротин М. А., Власов М. И. Влияние многокомпонентного легирования на электронные свойства станната бария // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.001.

Original article

INFLUENCE OF MULTICOMPONENT DOPING ON THE ELECTRONIC PROPERTIES OF BARIUM STANNATE

Veronika M. Zainullina[1, 2], Michael A. Korotin[2], Maxim I. Vlasov[3]
[1]Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia
[2]M. N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Ekaterinburg, Russia
[3]Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia
[1]veronika@ihim.uran.ru, v.zajnullina@yandex.ru

Abstract

The coherent potential method was used to calculate the electronic spectra of cubic $BaSnO_{3-\delta}$, $BaSn_{1-x}Sc_xO_3$, $BaSnO_3H_y$, and $BaSn_{1-x}Sc_xO_3H_y$ solid solutions where $0 \le x \le 0{,}37$, $0 \le y \le 0{,}37$. The formation of new states in the center of the $BaSnO_3$ energy gap is observed only for non-stoichiometric $BaSnO_{2{,}875}$ and leads to a decrease in the energy gap to 0,9 eV. The calculated trend of increasing the energy gap in hydrated solid solutions $BaSn_{1-x}Sc_xO_3H_y$ where x = y, describes well the experimental optical data for this proton conductor.

Keywords:
electronic and optical properties, substitution and interstitial defects, cubic barium stannate solid solution, proton conductor, coherent potential method
Acknowledgments:
The article was prepared with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences № 124020600007-8, M. N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences № 122021000039-4, Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences № 124032000068-8.
Funding:
State task on the topic of research № 124020600007-8, № 122021000039-4, № 124032000068-8.
For citation:
Zainullina V. M., Korotin M. A., Vlasov M. I. Influence of multicomponent doping on the electronic properties of barium stannate // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.001.

Введение

Твердые растворы на основе станната бария $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}H_y$ привлекают внимание исследователей в первую очередь в качестве перспективного протонного проводника. Транспортные и оптические свойства станната бария определяются типом и концентрацией дефектов замещения и внедрения и содержанием кислорода (3–δ). Так, стехиометрический $BaSnO_3$ является полупроводником с величиной энергетической щели от 2,95 до 3,6 эВ [1; 2]. Легирование скандием приводит к увеличению величины энергетической щели (ЭЩ) твердых растворов $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ и $BaSn_{1-x}Sc_xO_3H_y$ до значений 3,6–4,0 эВ при x = 0,37. Одновременно введение акцепторной добавки позволяет регулировать концентрацию кислородных вакансий (δ ~ x/2) в твердом растворе $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-x/2}$ и, как следствие, содержание протонов, инкорпорируемых в вакантные кислородные позиции в виде OH-ионов из атмосферы, содержащей H_2O [3]. В то же время дефицит кислорода и легирование ионами 3*d* переходных металлов (Mn, Fe, Co) способствуют уменьшению ЭЩ станната бария до значений 1,8–2,8 эВ [4; 5].

С целью определения природы наблюдаемых закономерностей изменения величины ЭЩ были выполнены расчеты электронной структуры кубических твердых растворов $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}H_y$ в зависимости от состава $0 \le x \le 0{,}37$; $0 \le y \le 0{,}37$ и $0 \le \delta \le 0{,}125$ методом когерентного потенциала [6; 7] с учетом данных нейтронной дифракции для $BaSn_{0,6}Sc_{0,4}O_3H_{0,4}$ [8]. Изучено влияние атомарных дефектов одного типа на электронный спектр станната бария в окрестности ЭЩ, таких как вакансии в подрешетке кислорода (состав $BaSnO_{2,875}$), атомы скандия в подрешетке олова ($BaSn_{0,875}Sc_{0,125}O_3$) и атомы водорода в межузельных позициях (фаза $BaSnO_3H_{0,125}$). Также выполнены расчеты электронной структуры станнатов бария $BaSn_{1-x}Sc_xO_3H_y$, одновременно легированных атомами скандия и атомами водорода, где y = x, моделирующих экспериментальные составы $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-x/2}$, отожженные во влажной атмосфере. На основе расчетов методом когерентного потенциала воспроизведена экспериментальная тенденция повышения ЭЩ в твердом растворе $BaSn_{1-x}Sc_xO_3H_y$ с ростом концентрации скандия. Показано, что эффект увеличения величины ЭЩ в $BaSn_{1-x}Sc_xO_3H_y$ обусловлен перераспределением вкладов Sn5s, 5p, 4d и Sc3d состояний в плотность состояний краев валентной полосы и зоны проводимости и отсутствием 4s, 4p, 3d состояний Sc и s состояний H в области ЭЩ $BaSnO_3$.

Результаты и обсуждение

Электронный спектр стехиометрического $BaSnO_3$ (рис. 1, *а*) имеет полупроводниковый характер с величиной ЭЩ 3,01 эВ, близкой к экспериментальному значению 3,04 эВ. Вычисленный электронный спектр $BaSnO_3$ хорошо совмещается со спектрами рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии близкого состава $Ba_{0,97}La_{0,03}SnO_3$ [9]. В энергетическом интервале от 0 до -8,1 эВ располагается валентная полоса, состоящая из гибридных O2p−Sn5s−Sn5p−Sn4d состояний с доминированием вклада от Sn5s (A пик), Sn5p (B пик) и Sn5p, Sn4d (C пик) функций. Выше по энергии (>3,1 эВ) находится зона проводимости, дно которой образовано Sn5s состояниями. Начиная с энергии 4,6 эВ наблюдаются Ba5d состояния (не показаны на рис. 1).

Дефицит кислорода в $BaSnO_{2,875}$ (рис. 1, *b*) приводит к формированию отдельного дополнительного пика в середине ЭЩ $BaSnO_3$. Новый пик образован, в основном, состояниями кислородных вакансий s симметрии. Состояния кислородных вакансий p симметрии располагаются в зоне проводимости в интервале энергий от 3,4 до 6,5 эВ. Поскольку ион кислорода O^{2-} в решетке перовскита замещается вакансией с нулевым зарядом, каждая кислородная вакансия добавляет два электрона в систему. Эти избыточные (донорные) электроны полностью заполняют s-пик кислородных вакансий. Поэтому электронный спектр нестехиометрического станната $BaSnO_{2,875}$ имеет полупроводниковый характер с величиной ЭЩ между заполненным «вакансионным» s-пиком и дном зоны проводимости, равной 0,9 эВ (см. рис. 1, *b*). Тенденция уменьшения ЭЩ с ростом концентрации вакансий подтверждается экспериментальными результатами для восстановленного $BaSnO_{3-\delta}$ [5]. Отметим, что возможные электронные переходы из максимума «вакансионного» s-пика в максимум «вакансионного» p-пика (s→p возбуждения) имеют энергию около 1,8 эВ, близкую к экспериментальному значению 1,84 эВ [5].

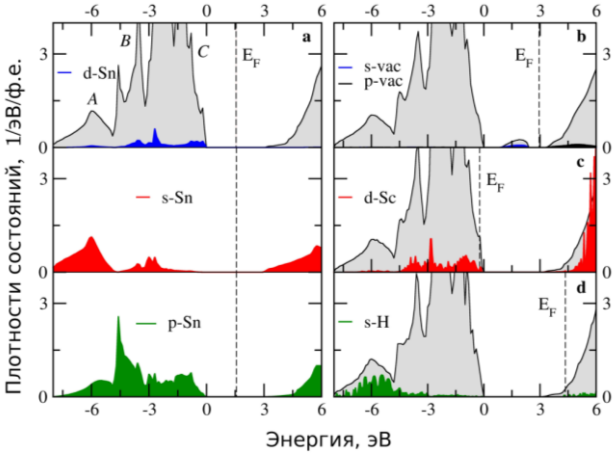


Рис. 1. Полные (серая область) и парциальные (цветные линии) плотности состояний кубических станнатов $BaSnO_3$ (*a*), $BaSnO_{2,875}$ (*b*), $BaSn_{0,875}Sc_{0,125}O_3$ (*c*) и $BaSnO_3H_{0,125}$ (*d*), вычисленные методом когерентного потенциала. Парциальные плотности состояний, за исключением состояний кислородных вакансий s симметрии, увеличены в 10 раз. Энергия уровня Ферми (E_F) показана вертикальной штриховой линией

Неупорядоченное распределение атомов скандия по подрешетке олова в составе $BaSn_{0,875}Sc_{0,125}O_3$ (рис. 1, *c*) практически не изменяет электронный спектр $BaSnO_3$ в окрестности ЭЩ, поскольку состояния скандия располагаются выше по энергии. Из рис. 1, *c* видно, что 3d состояния скандия локализованы в зоне проводимости начиная с энергии 4,0 эВ. Гибридные O2p−Sc3d состояния присутствуют в интервале энергий от 0 эВ до -4,5 эВ и образуют пик у потолка валентной полосы. Уровень Ферми пересекает O2p−Sc3d пик. Таким образом, при акцепторном легировании станната бария скандием электронный спектр $BaSn_{0,875}Sc_{0,125}O_3$ приобретает металлические свойства. При этом существенно изменяется природа состояний у потолка валентной полосы, а именно увеличивается плотность O2p−Sc3d состояний и уменьшается вклад от O2p−Sn5p−Sn4d состояний, которые формируют непрямые (2,9−3,1 эВ) и прямые (3,1−3,6 эВ) [1; 2] переходы электронов в $BaSnO_3$.

Введение атомов водорода в межузельные позиции перовскита (рис. 1, *d*) приводит к формированию плотности s состояний атомов водорода у дна валентной полосы в интервале энергий от -8,1 до -2,9 эВ и в зоне проводимости при энергиях выше 4,2 эВ в электронном спектре $BaSnO_3H_{0,125}$. Межузельные атомы водорода не образуют новых состояний в ЭЩ $BaSnO_3$. Уровень Ферми смещается в зону проводимости в соответствии с появлением в системе дополнительных (донорных) электронов от атомов водорода. Электронный спектр $BaSnO_3H_{0,125}$ имеет металлический характер.

Наконец, мы рассчитали электронный спектр станната бария $BaSn_{1-x}Sc_xO_3H_y$, легированного одновременно атомами скандия и водорода при разных концентрациях добавок. Из рис. 2 видно,

что электронные спектры таких гидратированных составов $BaSn_{1-x}Sc_xO_3H_y$ при x = y = 0,1; 0,25; 0,37 имеют полупроводниковый характер в соответствии с условием электронейтральности (x = y). Один атом скандия в позиции олова добавляет одну дырку в систему, а один атом водорода в межузельной позиции — один дополнительный электрон. Поэтому при x = y все дополнительные дырки, появляющиеся при акцепторном легировании скандием, полностью компенсируются дополнительными электронами при введении атомов водорода в междоузлия. Вычисленная величина ЭЩ в $BaSn_{1-x}Sc_xO_3H_y$ при x = 0,10; 0,25; 0,30; 0,37 составляет 3,2; 3,5; 3,6; 3,7 эВ соответственно. Тенденция повышения величины ЭЩ хорошо описывает экспериментальные значения ЭЩ, установленные из спектров оптического поглощения для близких составов (рис. 3). Наблюдаемый эффект обусловлен перераспределением вкладов состояний Sn5s,5p,4d и Sc3d в плотность состояний в верхней части валентной зоны и смещением края зоны проводимости в сторону более высоких энергий в результате уменьшения гибридизации Sn5s−O2p края зоны проводимости.

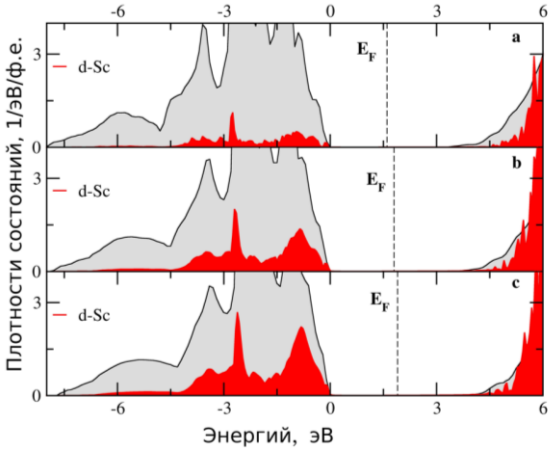


Рис. 2. Полные (серая область) плотности состояний кубического твердого раствора $BaSn_{1-x}Sc_xO_3H_y$ при x = y = 0,1 (*a*); 0,25 (*b*); 0,37 (*c*), вычисленные методом когерентного потенциала. Парциальные плотности состояний увеличены в 20 раз. Энергия уровня Ферми (E_F) показана вертикальной штриховой линией

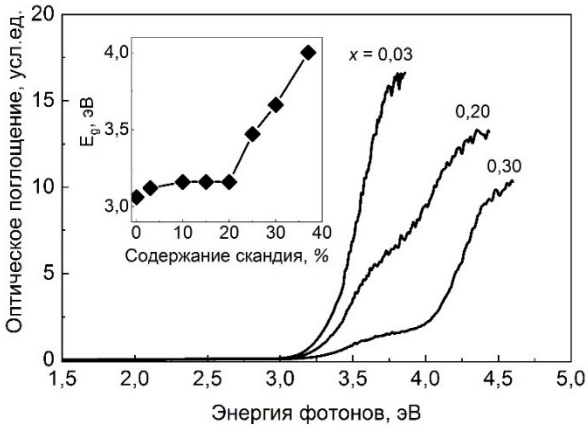


Рис. 3. Концентрационные зависимости оптического поглощения и величины ЭЩ кубических станнатов $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-x/2}$, отожженных в атмосфере, содержащей H_2O

Выводы

Методом когерентного потенциала выполнены расчеты электронной структуры кубических станнатов, легированных скандием $BaSn_{0,875}Sc_{0,125}O_3$, атомами водорода $BaSnO_3H_{0,125}$ и вакансиями

$BaSnO_{2,875}$, и станнатов, легированных одновременно скандием и водородом $BaSn_{1-x}Sc_xO_3H_y$ в экспериментальном диапазоне изменения концентраций дефектов x = y = 0,1; 0,25; 0,37.

Дефицит кислорода в станнате бария приводит к формированию полностью заполненных электронами «вакансионных» состояний s симметрии в центре ЭЩ $BaSnO_3$. Для нестехиометрического состава $BaSnO_{2,875}$ получен спектр полупроводникового типа с ЭЩ 0,9 эВ. При введении скандия в подрешетку олова или атомов водорода в межузельные позиции кубического станната бария электронный спектр приобретает металлический характер. Уровень Ферми пересекает гибридный 3dSc-2pO пик валентной полосы в случае $BaSn_{0,875}Sc_{0,125}O_3$ и «погружен» в зону проводимости для $BaSnO_3H_{0,125}$. Гидратированные твердые растворы $BaSn_{1-x}Sc_xO_3H_y$ имеют спектр полупроводника. Концентрационная тенденция увеличения ЭЩ от 3,1 до 3,7 эВ в $BaSn_{1-x}Sc_xO_3H_y$ хорошо воспроизводит экспериментальные оптические данные для этих фаз.

Список источников

1. Kim H. J., Kim U., Kim T. N., Kim J., Kim H. M., Jeon B.-G., Lee W.-J., Mun H.S ., Hong K. T., Yu J., Char K., Kim K. H. Physical properties of transparent perovskite oxides (Ba,La)SnO_3 with high electrical mobility at room temperature // Phys. Rev. B 2012. Vol. 86. P. 165205-9.
2. Chambers S. A., Kaspar T. C., Prakash A., Haugstad G., Jalan B. Band alignment at epitaxial $BaSnO_3/SrTiO_3$(001) and $BaSnO_3/LaAlO_3$(001) heterojunctions // Appl. Phys. Lett. 2016. Vol. 108. P. 152104-4.
3. Putilov L., Shevyrev N., Mineev A., Farlenkov A., Medvedev D., Tsidilkovski V. Hydration of acceptor-doped $BaSnO_3$: Implications of the bound states of ionic defects // Acta Materialia. 2020. Vol. 190. P. 70–80.
4. John J., Suresh S., Sivakumar M., Mahadevan Pillai V. P. Mn-doping induced property enhancement in laser ablated perovskite $BaSnO_3$ films suitable for optoelectronic applications // Materials Lett. 2024. Vol. 359. P. 135957-5.
5. Kim M., Lee B., Ju H., Kim J. Y., Kim J., Lee S. W. Oxygen-Vacancy-Introduced $BaSnO_{3-d}$ Photoanodes with Tunable Band Structures for Efficient Solar-Driven Water Splitting // Adv. Mater. 2019. P. 1903316-9.
6. Коротин М. А., Скориков Н. А, Зайнуллина В., Курмаев Э. З., Лукоянов А. В., Анисимов В. И. Электронная структура нестехиометрических соединений в приближении когерентного потенциала // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94, № 11. С. 884–889.
7. Korotin M., Skorikov N., Anokhin A. Electronic structure and magnetic properties of low-dimensional nonstoichiometric rutile // Phys. B. 2017. V. 526. P. 14–20.
8. Kinyanjui F. G., Norberg S. T., Knee Ch. S., Ahmed I., Hull S., Buannic L., Hung I., Gan Zh., Blanc F., Grey C. P., Eriksson S. G. Crystal structure and proton conductivity of $BaSn_{0.6}Sc_{0.4}O_{3-\delta}$: insights from neutron powder diffraction and solid-state NMR spectroscopy // J. Mater. Chem. A. 2016. Vol. 4. P. 5088–5101.
9. Sallis S., Scanlon D. O., Chae S. C., Quackenbush N. F., Fischer D. A., Woicik J. C., Guo J.-H., Cheong S. W., Piper L. F. J. La-doped $BaSnO_3$–Degenerate perovskite transparent conducting oxide: Evidence from synchrotron x-ray spectroscopy // Appl. Phys. Letters. 2013. Vol. 103. P. 042105-4.

References

1. Kim H. J., Kim U., Kim T. N., Kim J., Kim H. M., Jeon B.-G., Lee W.-J., Mun H. S., Hong K. T., Yu J., Char K., Kim K. H. Physical properties of transparent perovskite oxides (Ba,La)SnO_3 with high electrical mobility at room temperature. *Phys. Rev. B*, 2012, Vol. 86, pp. 165205-9.
2. Chambers S. A., Kaspar T. C., Prakash A., Haugstad G., Jalan B. Band alignment at epitaxial $BaSnO_3/SrTiO_3$(001) and $BaSnO_3/LaAlO_3$(001) heterojunctions. *Appl. Phys. Lett*., 2016, Vol. 108, pp. 152104-4.
3. Putilov L., Shevyrev N., Mineev A., Farlenkov A., Medvedev D., Tsidilkovski V. Hydration of acceptor-doped $BaSnO_3$: Implications of the bound states of ionic defects. *Acta Materialia*, 2020, Vol. 190, pp. 70–80.
4. John J., Suresh S., Sivakumar M., Mahadevan Pillai V. P. Mn-doping induced property enhancement in laser ablated perovskite $BaSnO_3$ films suitable for optoelectronic applications. *Materials Letters*, 2024, Vol. 359, pp. 135957-5.
5. Kim M., Lee B., Ju H., Kim J.Y., Kim J., Lee S. W. Oxygen-Vacancy-Introduced $BaSnO_{3-d}$ Photoanodes with Tunable Band Structures for Efficient Solar-Driven Water Splitting. *Adv. Mater*., 2019, pp. 1903316-9.
6. Korotin M. A., Skorikov N. A, Zainullina V. M., Kurmaev E. Z., Lukoyanov A. V., Anisimov V. I. Elektronnaya struktura nestekhiometricheskikh soedinenii v priblizhenii kogerentnogo potentsiala [Electronic structure of nonstoichiometric compounds in the coherent potential approximation]. *Pis'ma v zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fisiki* [JETP Letters], 2011, Vol. 94, no. 11, pp. 884–889. (In Russ.).
7. Korotin M. A., Skorikov N. A., Anokhin A. O. Electronic structure and magnetic properties of low-dimensional nonstoichiometric rutile. *Phys. B*, 2017, V. 526, pp. 14–20.

8. Kinyanjui F. G., Norberg S. T., Knee Ch. S., Ahmed I., Hull S., Buannic L., Hung I., Gan Zh., Blanc F., Grey C. P., Eriksson S. G. Crystal structure and proton conductivity of $BaSn_{0.6}Sc_{0.4}O_{3-\delta}$: insights from neutron powder diffraction and solid-state NMR spectroscopy. *J. Mater. Chem. A*, 2016, Vol. 4, pp. 5088–5101.
9. Sallis S., Scanlon D. O., Chae S. C., Quackenbush N. F., Fischer D. A., Woicik J. C., Guo J.-H., Cheong S. W., Piper L. F. J. La-doped $BaSnO_3$–Degenerate perovskite transparent conducting oxide: Evidence from synchrotron x-ray spectroscopy. *Appl. Phys. Letters*, 2013, Vol. 103, pp. 042105-4.

Информация об авторах

В. М. Зайнуллина — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ИХТТ УрО РАН и старший научный сотрудник ИФМ УрО РАН;
М. А. Коротин — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории рентгеновской спектроскопии;
М. И. Власов — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

V. M. Zainullina — PhD (Physics & Mathematics), Leading Researcher at ISSC UB RAS and Senior Researcher at IMP UB RAS, Ekaterinburg, Russia;
M. A. Korotin — DSc (Physics & Mathematics), Chief Researcher at the X-ray spectroscopy laboratory;
M. I. Vlasov — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 12.08.2025; одобрена после рецензирования 02.09.2025; принята к публикации 16.09.2025.
The article was submitted 12.08.2025; approved after reviewing 02.09.2025; accepted for publication 16.09.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 15–22.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 15–22.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.002

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ SiO_2–B_2O_3–(0,8MeO/0,2MeF_2) (Me — Ca, Ba), СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Джулия Рафаеловна Еганян[1], Мхитар Рафаелович Оганесян[2], Николай Владиславович Ященко[3], Татевик Васаковна Григорян[4], Ваган Петросович Тороян[5], Елена Викторовна Кумкумаджян[6], Карине Карленовна Галоян[7], Лусине Альбертовна Гаспарян[8], Гоарик Габриеловна Манукян[9], Николай Бабкенович Князян[10]
[1–10]Институт общей и неорганической химии имени М. Г. Манвеляна Национальной академии наук Армении, Ереван, Армения
[1]julia.yeganyan@gmail.com
[2]h-mkhitar@mail.ru
[3]iashchenkonikolai@gmail.com, https://orcid.org/0009-0003-0951-9167
[4]tatev1984@mail.ru
[5]toroyan50@mail.ru
[6]yelena.kumkumajyan53@gmail.com
[7]kkgaloyan1954@mail.ru
[8]lagasparyan@list.ru
[9]gmanukyan@sci.am, https://orcid.org/0000-0001-8993-0471
[10]knigo51@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9500-0588

Аннотация
Исследованы области стеклообразования и ликвации, предельные кривые температуры ликвидуса систем SiO_2–B_2O_3–(0,8MeO/0,2MeF_2) (Me — Ca, Ba) с целью разработки химически устойчивых стекол нового состава как матрицы для получения люминофоров. Определены эвтектические составы.

Ключевые слова:
стеклообразование, кристаллизация, фазовое разделение, ликвация, термическое расширение, эвтектические составы, люминофоры

Для цитирования:
Теплофизические свойства боросиликатных стекол системы SiO_2–B_2O_3–(0,8MeO/0,2MeF_2) (Me — Ca, Ba), содержащих оксиды двухвалентных металлов / Дж. Р. Еганян [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 15–22. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.002.

Original article

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF BOROSILICATE GLASSES OF THE SiO_2–B_2O_3–(0,8MeO/0,2MeF_2) (Me—Ca, Ba) CONTAINING DIVALENT METAL OXIDES

Julia R. Yeganyan[1], Mkhitar R. Hovhannisyan[2], Nikolay V. Iashchenko[3], Tatevik V. Grigoryan[4], Vahan P. Toroyan[5], Yelena V. Kumkumajyan[6], Karine K. Galoyan[7], Lusine A. Gasparyan[8], Goharik G. Manukyan[9], Nikolay B. Knyazyan[10]
[1–10]M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry off the National Academy of Sciences of Armenia, Yerevan, Republic of Armenia
[1]julia.yeganyan@gmail.com
[2]h-mkhitar@mail.ru
[3]iashchenkonikolai@gmail.com, https://orcid.org/0009-0003-0951-9167
[4]tatev1984@mail.ru
[5]toroyan50@mail.ru
[6]yelena.kumkumajyan53@gmail.com
[7]kkgaloyan1954@mail.ru
[8]lagasparyan@list.ru
[9]gmanukyan@sci.am, https://orcid.org/0000-0001-8993-0471
[10]knigo51@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-9500-0588

Abstract

The glass formation and liquation regions, and the limiting liquidus temperature curves of the SiO_2–B_2O_3–(0.8MeO/0.2MeF_2) (Me—Ca, Ba) systems were studied with the aim of developing chemically stable glasses of a new composition as matrices for producing phosphors. Eutectic compositions were determined

Keywords:

glass formation, crystallization, phase separation, liquation, thermal expansion, eutectic compositions, phosphors

For citation:

Thermophysical properties of borosilicate glasses of the SiO_2–B_2O_3–(0,8MeO/0,2MeF_2) (Me—Ca,Ba) containing divalent metal oxides / J. R. Yeganyan [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 15–22. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.002.

Введение

Боросиликатные стекла находят широкое применение в микроэлектронике и фотонике благодаря их высокой химической устойчивости, микротвердости и хорошей прозрачности в видимом диапазоне спектра, высокой температуре размягчения, повышенному пропусканию ультрафиолетового излучения [1; 2]. Современные требования к материалам для оптоэлектронных устройств стимулируют разработку новых стеклообразных и стеклокристаллических материалов с регулируемыми теплофизическими свойствами, высокой термической стабильностью и возможностью легирования активными ионами.

Одним из подходов к модификации свойств боросиликатных стекол является введение оксидов и фторидов двухвалентных щелочноземельных металлов, таких как Ca и Ba, в виде бинарных смесей MeO/MeF_2. Эти добавки выполняют роль модификаторов, влияя на процессы стеклообразования, фазового разделения и кристаллизации [3; 4]. Ранее показано, что ионы Ca^{2+} и Ba^{2+} могут по-разному воздействовать на структуру и свойства стекла вследствие различий в их ионных радиусах и координационном поведении [5; 6]. Однако влияние смешанных оксифторидных компонентов на стеклообразование и ликвацию, термическое поведение стекол систем SiO_2–B_2O_3–MeO/MeF_2, особенности кристаллизации и образования оксифторидных фаз остаются недостаточно изученными.

Цель настоящей работы — исследовать влияние оксидов и фторидов кальция и бария (CaO, CaF_2, BaO, BaF_2) на стеклообразование, фазовые превращения и теплофизические свойства стекол системы SiO_2–B_2O_3–0,8MeO/0,2MeF_2, а также оценить возможность получения на их основе механически и химически устойчивых стекол, пригодных для использования в качестве матрицы для получения стеклообразных и стеклокристаллических люминофоров.

Результаты

Исследованы области стеклообразования двухкомпонентных и трехкомпонентных систем SiO_2–B_2O_3–0,8MeO /0,2MeF_2 (Me = Ca, Ba), фазовые превращения. Определены приграничные соединения областей стеклообразования систем и пути кристаллизации первичных фаз. Исследовано влияние оксифторидов на легкоплавкость и свойства синтезированных стекол. Стекла синтезировали в платиновом тигле при 1 100–1 550 °C в атмосфере воздуха в течение 1 ч. Расплав отливали на холодную плиту и стальные формы, отжиг образцов при температуре стеклования. Диаграммы плавкости и кристаллизацию стекол систем исследовали методами ДТА и РФА.

Области стеклообразования, устойчивые интервалы ликвации и поля первичной кристаллизации соединений систем SiO_2–B_2O_3–0,8MeO /0,2MeF_2 (Me = Ca, Ba), приведены на рис. 1. В оксидных системах SiO_2–B_2O_3–MeO многими исследованиями подтверждено наличие стабильной ликвации в широкой области составов [7; 8]. В бинарных боратных системах с оксидом кальция и бария выявлена область стабильной ликвации двух расплавов (выше ~1 100 °C в CaO и 950 °C в BaO содержащих системах), а в силикатных системах стабильная ликвация образуется только в кальциевой системе. В бариевой системе существует метастабильная ликвация, вследствие чего область ликвации в тройной системе сужается. Как показали наши исследования, при частичной замене кислорода на фтор приграничные линии стабильной ликвации систем смещаются в область с низким содержанием модификаторов.

Как видно из рис. 1 верхняя граница областей ликвации в обеих системах практически смещается параллельно нижней границы областей стеклообразования. Такое явление, по-видимому, связано с понижением температур ликвидуса систем при увеличении боратной составляющей в составах расплава

и, следовательно, с повышением их стеклообразующей способности [9; 10]. В псевдобинарной системе B_2O_3–0,8CaO/0,2CaF_2 в области образования стекол находятся поля первичной кристаллизации соединений $CaB_4(O,F)_7$ и $CaB_2(O,F)_4$, плавящиеся конгруэнтно при 995 и 1 120 °C. В системе SiO_2–0,8CaO/0,2CaF_2 в области стеклования находится поле первичной кристаллизации $CaSi(O,F)_3$. Фторсодержащий метасиликат плавится без разложения при 1 532 °C. Частично в области стеклования расположено поле кристаллизации соединения $Ca_3Si_2(O, F)$, плавящегося с разложением при 1 445 °C. В области стеклования в бинарной боратной системе образуются две эвтектики и эвтектика за пределом стеклования с температурой плавления 1 115 °C. В силикатной системе образуется две эвтектики в области образования стекол ($T_{пл.}$1 420 °C) и на верхней границе стеклообразования ($T_{пл.}$1 440 °C). В бинарных частях системы SiO_2–B_2O_3–0,8BaO/0,2BaF_2 располагаются первичные поля кристаллизации: в системе B_2O_3–0,8BaO/0,2BaF_2 — конгруэнтно плавящиеся соединения $BaB_8(O,F)_{13}$ ($T_{пл.}$875 C°), $BaB_4(O,F)_7$ ($T_{пл.}$895 °C) и за верхней границей области стекол $BaB_2(O,F)_4$ ($T_{пл.}$895 °C); в системе SiO_2–0,8BaO/0,2BaF_2 в области стеклования плавящееся без разложения соединение $BaSi_2(O, F)_5$ ($T_{пл.}$1 425 °C) и на границе стеклообразования — $Ba_2Si_3(O, F)_8$ ($T_{пл.}$1 430 °C). В системе B_2O_3–0,8BaO/0,2BaF_2 образуются три, а в силикатной — два эвтектических состава. Следовательно, в бинарных системах области стеклообразования заканчиваются из-за повышения температуры ликвидуса систем и увеличения концентрации модифицирующих компонентов [11–13].

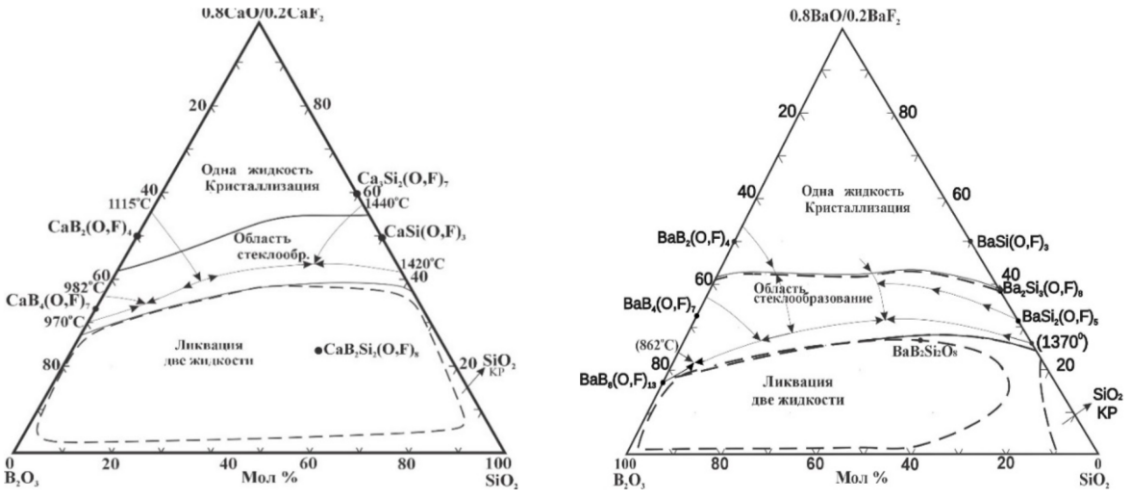


Рис. 1. Области стеклообразования, устойчивой ликвации и кривые температуры ликвидуса исследуемых систем: 0,8MeO/0,2MeF_2–B_2O_3–SiO_2 (Me = Ca, Ba)

Стеклообразование в псевдотройных системах непрерывны и граничат с обеими бинарными системами и отличаются относительно узкой областью стеклообразования, ограниченными ликвацией (нижняя граница) и кристаллизацией (верхняя граница) расплавов. В псевдотройных системах образуются две тройные эвтектические составы.

Таким образом, можно отметить, что в боросиликатной системе стеклообразование связано с одновременным присутствием в расплаве структурных групп BO_3, BO_4 и SiO_4, которые при охлаждении объединяются в единую пространственную сетку стекла. Следовательно, координационные переходы и разное структурное положение боратных групп способствуют внедрению и оптимальному распределению в структуре стекла ионов с различными радиусами и зарядом при изменении степени окисления бора. Как видно из рис. 1, верхняя граница областей ликвации в обеих системах практически параллельно смещается до нижней границы областей стеклообразования. Такое явление, по-видимому, связано с понижением температур ликвидуса систем при увеличении боратной составляющей в составах расплава и, следовательно, с повышением их стеклообразующей способности [14; 15].

Из кривых дифференциально термического анализа стекол видно, что стекла по указанным разрезам и составам отличаются относительно высокими значениями температуры стеклования, изменяющимися в интервале 608–678 °C (кальциевые стекла) и 565–610 °C (бариевые стекла), а начало

размягчения — 707–752 °С (кальциевые стекла) и 670–710 °С (бариевые стекла) (рис. 2). Характер кристаллизации стекол, судя по интенсивности термических эффектов и их количеству, в отдельных системах практически идентичен.

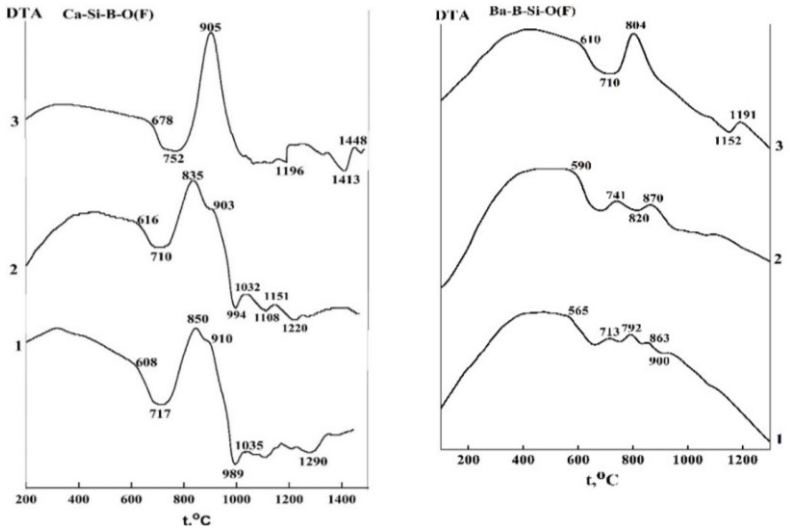


Рис. 2. Термограммы стекол по разрезу 0,8CaO/0,2CaF_2–40 мол. %; 0,8BaO/0,2BaF_2–30 мол. %; содержание SiO_2: *1* — 20; *2* — 40; *3* — 60 мол. %

Интенсивная стадия процесса кристаллизации кальцийсодержащих стекол с выраженным экзотермическим эффектом происходит в интервале 835–850 °С при содержании 20 мол. % SiO_2, связана с выделением метабората $CaB_2(O, F)_4$, и максимум экзоэффекта смещается в область высоких температур. При увеличении в стекле концентрации SiO_2 до 40 мол. % совместно с боратом выделяется боросиликат $CaB_2Si_2(O, F)_8$, каркас которого строится из тетраэдров SiO_4 и $B(O, F)_4$. Согласно диаграмме состояния исследованной системы, далее путь кристаллизации может продолжаться по прямой, показанной стрелкой на диаграмме (см. рис. 1). Увеличение в стекле SiO_2 до 60 мол.% приводит к появлению второго высокотемпературного экзоэффекта, относящегося к выделению фторсодержащего $CaSi(O, F)_3$. В барийсодержащей системе в области боратной составляющей на кривых ДТА проявляются два экзоэффекта с температурными максимумами в области 741–870 °С, которые по результатам РФА связаны с выделением фторборатов бария $BaB_4(O, F)_7$, $BaB_2(O, F)_4$ и $BaSi_2B_2(O, F)_8$. Данные рентгенофазового анализа показывают также, что при кристаллизации стекол, расположенных в средней области стеклообразования, по изученному разрезу системы происходит совместное образование трехкомпонентных фторсодержащих боросиликатов щелочноземельных металлов (дамбурита и малеевита) со структурой $Me[B_2Si_2(O, F)_8]$ (Me — Ca, Ba) (рис. 3).

Теплофизические свойства стекол зависят от состава стекла, влияния каждого компонента, их количества и координационных чисел, и поэтому температурные зависимости теплового расширения, стеклования (tg) и размягчения от состава являются сложными функциями. Чем прочнее и направленнее химические связи в структуре стекла, тем ниже значение коэффициента расширения. С увеличением числа конечных связей и ионов с высоким координационным числом, которое уменьшается по мере увеличения степени связности пространственной сетки, стекла становятся более пластичными и значения линейного расширения увеличиваются. На рис. 4 представлена зависимость значений ТКЛР стекол исследованных систем от состава. Стекла характеризуются широким диапазоном изменения термического расширения и температуры стеклования ($\alpha = 65–115 \cdot 10^{-7}$ K^{-1}, tg = 550–760 °С).

Из кривых видно, что влияние обоих оксифторидов в бинарных системах аналогично и в целом значение ТКЛР увеличивается с введением модификаторов. Таким образом, можно отметить, что при введении оксифторидов и их дальнейшем увеличении связи между ионами в структуре стекла ослабевают, возникают конечные связи Si-O-Me, B-O-Me, B-F, Me-F, которые уменьшают степень пространственной

связанности каркаса. Близость значений длин связей Ca-O и Ba-O, монотонное увеличение ТКЛР при введении оксифторидов свидетельствуют о модифицирующей роли ионов Ca^{2+} и Ba^{2+}, что объясняет высокие значения коэффициента расширения (>$115 \cdot 10^{-7}$ K^{-1}) стекол. Структурные изменения, происходящие при введении фторидов, также отражаются на кривых температуры стеклования в зависимости от состава. В области трансформации ангармоничные колебания структурной сетки настолько велики, что упругие силы почти не действуют, и чем выше ТКЛР стекла, тем ниже температура стеклования [16–18].

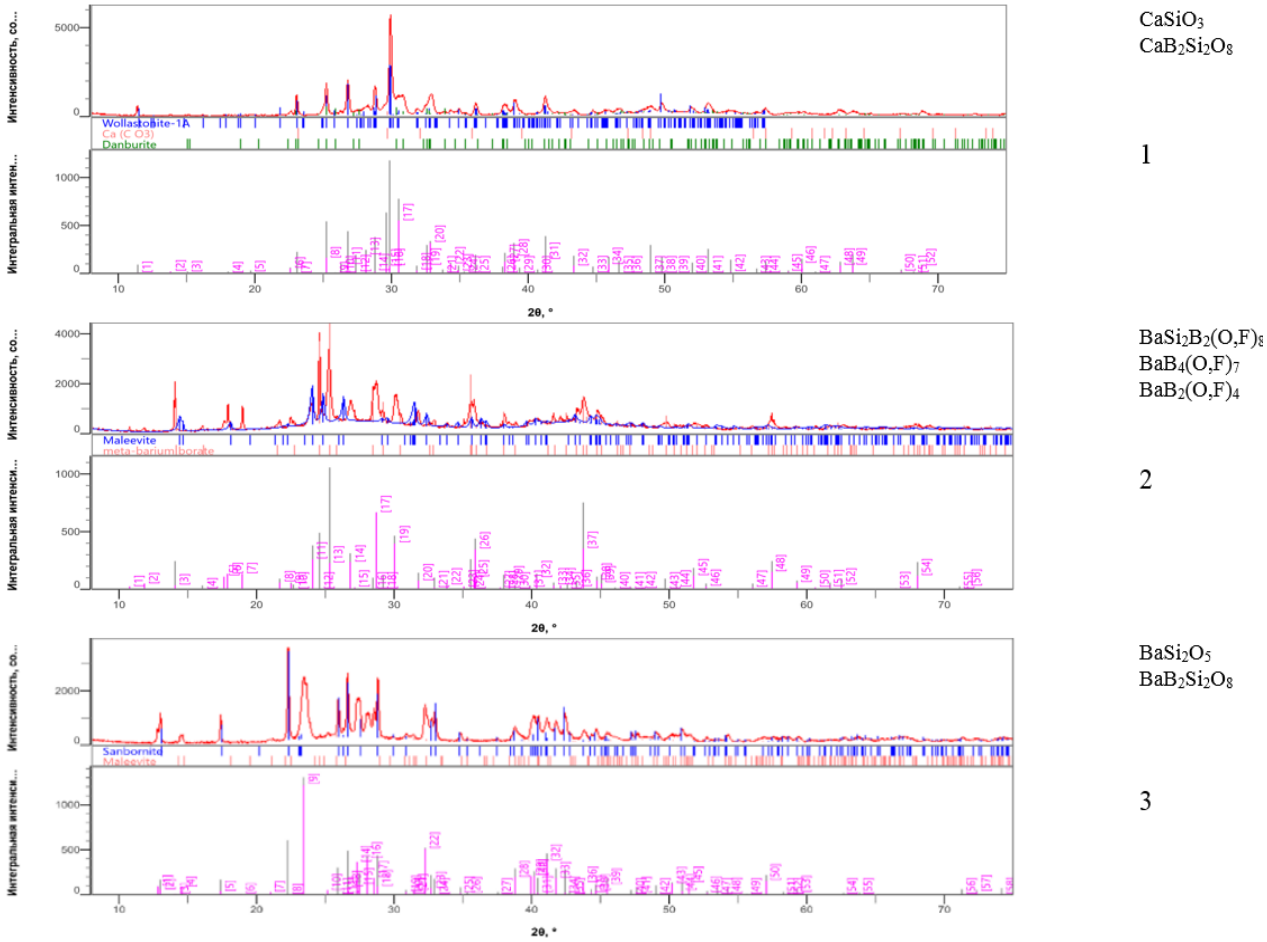


Рис. 3. Рентгенограммы закристаллизованных стекол по разрезу 0,8CaO/0,2CaF_2–40 мол%; 0,8BaO/0,2BaF_2–30 мол. %; содержание SiO_2: *1* — 40; *2* — 20; *3* — 60 мол. %

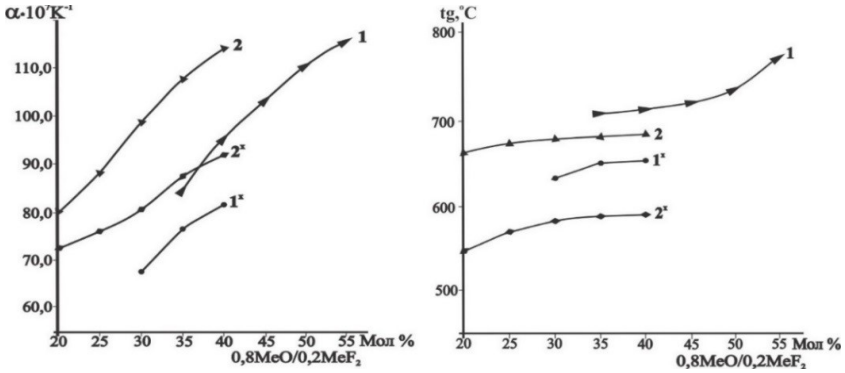


Рис. 4. Зависимость ТКЛР и tg стекол псевдобинарных систем от содержания 0,8MeO/0,2MeF_2 (Me = Ca, Ba): *1* — 0,8CaO/0,2CaF_2–SiO_2; *1*^{x} — 0,8CaO/0,2CaF_2–B_2O_3; *2* — 0,8BaO/0,2BaF_2–SiO_2; *2*^{x} — 0,8BaO/0,2BaF_2–B_2O_3

Новые синтезированные стекла на основе исследуемых систем активированы лантанидами, определены их люминесцентные свойства (рис. 5). На основе предыдущих работ и исследованных систем [19; 20], а также на основании полученных результатов можно заключить, что разработанные новые составы устойчивых и высокопрозрачных стекол могут служить матрицами для люминофоров, которые отличаются широкой областью отражения в видимой области спектра.

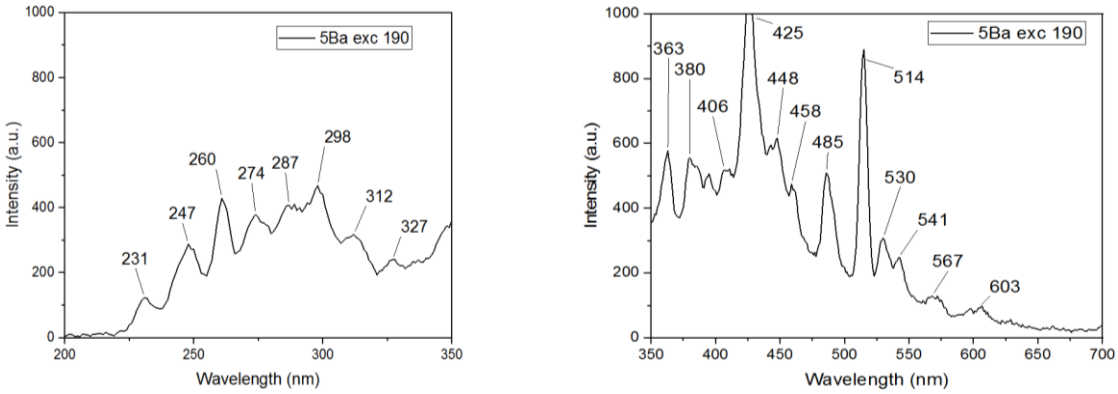


Рис. 5. Спектры люминесценции барийборосиликатного стекла, активированного Eu_2O_3

Список источников

1. Shelby J. E. Introduction to Glass Science and Technology. Royal Society of Chemistry, 2005, 291.
2. Varshneya A. K. Fundamentals of Inorganic Glasses. Academic Press, 2019. 570 p.
3. Kim H. et al. Effect of CaF_2, B_2O_3 and the CaO/SiO_2 mass ratio on the viscosity and structure of B_2O_3-containing calcium-silicate-based melts //J. Am. Ceram. Soc. 2019, V. 102. P. 6575–6590.
4. Bhattacharya A. et al. Effect of BaO on thermal and mechanical properties of alkaline earth borosilicate glasses with and without Al_2O_3 // Physica B: Physics of Condensed Matter. 2019. V. 571. P. 76–86.
5. Xinfang Li et al. Crystallization behavior of $BaO–CaO–SiO_2–B_2O_3$ glass sealant and adjusting its thermal properties for oxygen transport membrane joining application // Journal of the European Ceramic Society. V. 43. P. 2541–2552.
6. Левицкий И. А. Влияние двухвалентных катионов на процессы фазового разделения в боросиликатных стеклах // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2003. № 3. С. 111–116.
7. Fletcher G., Glasser F. P. Phase relations in the system $CaO-B_2O_3-SiO_2$ // J. Mater. Sci. 28 [10] 2677-2686 (1991).
8. Md Khairul Islam, Mark I. Pownceby, Michael Somerville, James Tardio, Nawshad Haque & Suresh Bhargava. Effect of B_2O_3 on the Liquidus Temperature and Phase Equilibria in the $CaO–Al_2O_3–SiO_2–B_2O_3$ Slag System, Relevant to the Smelting of E-waste // Journal of Sustainable Metallurgy. 2022. V. 8. P. 1590–1605.
9. Мазурин О. В., Роскова Г. П. и др. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 276 с.
10. Kokh A. E., Kononova N. G., Bekker T. B., Kargin Yu. F., Furmanova N. G., Fedorov P. P., Kuznetsov S. V., Tkatchenko E. A. $BaO-BaB_2O_4$ phase diagram. //Russian J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. P. 1749–1753.
11. Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 321. P. 157–168.
12. Yin Cheng, Hanning Xiao, Chen Shuguang, Bingzhong Tang — Structure and crystallization of $B_2O_3–Al_2O_3–SiO_2$ glasses // Physica B: Condensed Matter. 2009. Vol. 404, Issues 8–11. P. 1230–1234.
13. Yeganyan J. R. Physico-Chemical properties and structural transformations in the synthesis of boroalumosilicate glass-crystal materials // Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 2021. № 1. P. 3–8.
14. Еганян Дж. Р., Князян Н. Б. Теплофизические свойства стеклокристаллического материала в зависимости от относительного содержания фаз // Вестник НПУА. Химические и природоохранные технологии. 2020. № 1. С. 32–42.
15. Неволина Л. А., Королева О. Н., Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г. Исследование щелочноземельных боросиликатных стекол методом спектроскопии комбинационного рассеяния // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47, № 1. С. 29–36.
16. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Свойство стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник. Л.: Наука, 1980. Т. 4, ч. 1. 443 с.
17. Князян Н. Б. Неорганические оксифторидные стекла // Хим. ж. Армении. 2017. № 3–4. С. 40–67.
18. Князян Н. Б. Влияние предкристаллизационного фазового разделения алюмосиликатных стекол на свойства прозрачной стеклокерамики // Труды Кольского научного центра. Серия: Химия и материаловедение. 2018. Ч. 2. С. 48–53.

19. Еганян Дж. Р., Кумкумаджян Е. В., Галоян К. К., Гаспарян Л. А., Манукян Г. Г., Князян Н. Б. Исследование процесса фазового разделения и разработка прозрачных ситаллов на основе фторсодержащих бороалюмосиликатных систем // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 46–51.
20. Евстропьев С. К., Столярова В. Л., Князян Н. Б., Манукян Г. Г., А. В. Шашкин. Структурное конструирование Eu^{2+}-содержащих стекол и ситаллов на основе системы $BaO–ZrO_2–SiO_2–MgF_2$ для светодиодной техники // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 512, № 1. С. 101–106.

References

1. Shelby J. E. Introduction to Glass Science and Technology. Royal Society of Chemistry, 2005, 291.
2. Varshneya A. K. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Academic Press, 2019, 570 p.
3. Kim H. et al. Effect of CaF_2, B_2O_3 and the CaO/SiO_2 mass ratio on the viscosity and structure of B_2O_3-containing calcium-silicate-based melts. *J. Am. Ceram. Soc*., 2019, Vol. 102, pp. 6575–6590.
4. Bhattacharya A. et al. Effect of BaO on thermal and mechanical properties of alkaline earth borosilicate glasses with and without Al_2O_3. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2019, Vol. 571, pp. 76–86.
5. Xinfang Li et al. Crystallization behavior of $BaO–CaO–SiO_2–B_2O_3$ glass sealant and adjusting its thermal properties for oxygen transport membrane joining application. *Journal of the European Ceramic Society*, V. 43, pp. 2541–2552.
6. Levitski I. A., Gailevich S. A. Vliyaniye dvukhvalentnykh kationov na protsessy fazovogo razdeleniya v borosilikatnykh steklakh [Influence of divalent cations on the process of phase separation in borosilicate glasses]. *Izvestiya Natsionalnoy akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk* [Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Sciences Series], 2003, No 3, pp. 111–116.
7. Fletcher G., Glasser F. P. Phase relations in the system $CaO-B_2O_3-SiO_2$. *J. Mater. Sci*. 28[10]2677-2686(1991).
8. Md Khairul Islam, Mark I. Pownceby, Michael Somerville, James Tardio, Nawshad Haque & Suresh Bhargava. Effect of B_2O_3 on the Liquidus Temperature and Phase Equilibria in the $CaO–Al_2O_3–SiO_2–B_2O_3$ Slag System, Relevant to the Smelting of E-waste. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2022, Vol. 8, pp. 1590–1605.
9. Mazurin O. V., Roskova G. P., Averianov V. I., Antropova T. V. *Dvukhfaznye stekla: struktura, svostva, primenenie* [Two-phase glasses: structure, properties, applications]. Leningrad, Nauka, 1991, 276 p. (In Russ.).
10. Kokh A. E., Kononova N. G., Bekker T. B., Kargin Yu. F., Furmanova N. G., Fedorov P. P., Kuznetsov S. V., Tkatchenko E. A. $BaO-BaB_2O_4$ phase diagram. *Russian J. Inorg. Chem*., 2005, Vol. 50, pp. 1749–1753.
11. Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, Vol 321, pp. 157–168.
12. Yin Cheng, Hanning Xiao, Chen Shuguang, Bingzhong Tang—Structure and crystallization of $B_2O_3–Al_2O_3–SiO_2$ glasses. *Physica B: Condensed Matter*, 2009, vol. 404, issues 8–11, pp. 1230–1234.
13. Yeganyan J. R. Physico-Chemical properties and structural transformations in the synthesis of boroalumosilicate glass-crystal materials. *J. of Chemistry and Chemical Engineering*, 2021, no. 1, pp. 3–8.
14. Eganjan Dzh. P., Knjazjan N. B., Teplofizicheskie svojstva steklokristallicheskogo materiala v zavisimosti ot otnositel'nogo soderzhanija faz [Thermophysical properties of glass crystalline material depending on the relative content of phases]. *Vestnik NPUA. Himicheskie i prirodoohrannye tehnologii* [Proceedings of state engineering university of Armenia, series Chemical and Environmental Technologies], 2020, no. 1, pp. 32–42. (In Russ.).
15. Nevolina L. A., Koroleva O. N., Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G. Issledovaniye shchelochnozemelnykh borosilikatnykh stekol metodom spektroskopii kombinatsionnogo rasseyaniya [Study of alkaline earth borosilicate glasses by Raman spectroscopy]. *Fizika i khimiya stekla*, 2021, vol. 47, no. 1, pp. 29–36.
16. Mazurin O. V., Streltsina M. V. Shvayko-Shvaykovskaya T. P. *Svoystvo stekol i stekloobrazuyushchikh rasplavov* [Properties of glasses and glass-forming melts]. Leningrad, Nauka, 1980, vol. 4, ch. 1, 443 p. (In Russ.).
17. Knyazyan N. B. Neorganicheskiye oksiftoridnyye stekla [Inorganic oxyfluoride glasses]. *Khim. zh. Armenii.* 2017, no. 3–4, pp. 40–67.
18. Knyazyan N. B. Vliyaniye predkristallizatsionnogo fazovogo razdeleniya alyumosilikatnykh stekol na svoystva prozrachnoy steklokeramiki. *Trudy Kolskogo nauchnogo tsentra. Seriya: Khimiya i materialovedeniye* [Proceedings of the Kola Science Center. Series: Chemistry and Materials Science], 2018, Part 2, pp. 48–53. (In Russ.).
19. Eganyan Dzh. R., Kumkumadzhyan E. V., Galoyan K. K., Gasparyan L. A., Manukyan G. G., Knyazyan N. B. Issledovaniye protsessa fazovogo razdeleniya i razrabotka prozrachnykh sitallov na osnove ftorsoderzhashchikh boroalyumosilikatnykh system [Study of the phase separation process and development of transparent glass ceramics based on fluorine-containing boron-aluminosilicate systems]. *Trudy Kolskogo nauchnogo tsentra RAN. Seriya: Tekhnicheskiye nauki* [Proceedings of the Kola Science Center. Series: Chemistry and Materials Science], 2023, Vol. 14, No 1, pp. 46–51. (In Russ.).

20. Evstropyev S. K. Stolyarova V. L., Knyazyan N. B., Manukyan G. G., Shashkin A. V. Strukturnoye konstruirovaniye Eu^{2+}-soderzhashchikh stekol i sitallov na osnove sistemy $BaO–ZrO_2–SiO_2–MgF_2$ dlya svetodiodnoy tekhniki [Structural design of Eu^{2+}-containing glass and glass-ceramics based on the system $BaO–ZrO_2–SiO_2–MgF_2$ for led applications]. *Doklady Rossijskoj akademii nauk. Khimiya, nauki o materialakh* [Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Chemistry, Materials Science], 2023, Vol. 512, No 1, pp. 101–106. (In Russ.).

Информация об авторах

Дж. Р. Еганян — соискатель;
М. Р. Оганесян — соискатель;
Н. В. Ященко — аспирант, младший научный сотрудник;
Т. В. Григорян — старший научный сотрудник;
В. П. Тороян — научный сотрудник;
Е. В. Кумкумаджян — старший научный сотрудник;
К. К. Галоян — научный сотрудник;
Л. А. Гаспарян — старший научный сотрудник;
Г. Г. Манукян — ученый секретарь;
Н. Б. Князян — доктор технических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

J. R. Yeganyan — Doctoral Candidate;
M. R. Hovhannisyan — Doctoral Candidate;
N. V. Iashchenko — Postgraduate Student, Research Assistant;
T. V. Grigoryan — Senior Researcher;
V. P. Toroyan — Researcher;
E. V. Kumkumajyan — Senior Researcher;
K. K. Galoyan — Researcher;
L. A. Gasparian — Senior Researcher;
G. G. Manukyan — Academic Secretary;
N. B. Knyazyan — DSc (Engineering), Head of Laboratory.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 22.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 23–29.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 23–29.

Научная статья
УДК 539.216
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.003

МИКРОНАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ АНОДНЫЕ ОКСИДЫ НИОБИЯ

Наталья Михайловна Яковлева[1], Анастасия Андреевна Горбачева[2], Кристина Вячеславовна Степанова[3], Елена Ананьевна Чупахина[4], Александр Николаевич Кокатев[5], Алиса Михайловна Шульга[6]
[1–6]Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия
[1]nmyakov@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-4294-0183
[2]nastena.gorbacheva2010@gmail.com
[3]lady.cristin4ik@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-4737-497X
[4]chelen@petrsu.ru
[5]kokatev@petrsu.ru, https://orcid.org/0000-0002-9449-1482
[6]shulga.alisa@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3844-7110

Аннотация

В докладе представлены результаты изучения анодных оксидных пленок (АОП), синтезированных с применением методики комбинированного анодирования Nb, ранее использованной для получения квазибарьерных АОП на алюминии. Комбинированное анодирование предусматривает формирование на 1-м этапе на поверхности Nb самоорганизованного пористого Nb_2O_5, а на 2-м — осуществляется ее повторное анодирование (реанодирование) в барьерообразующем электролите. Полученные данные о росте и структуре комбинированных АОП на Nb свидетельствуют, что в зависимости от условий процесса могут быть сформированы как гетерогенные рентгеноаморфные оксиды для электролитических конденсаторов, так и микрокристаллические Nb_2O_5 с потенциальной перспективой применения для создания суперконденсаторов.

Ключевые слова:

ниобий, анодирование, реанодирование

Для цитирования:

Микронаностуктурированные анодные оксиды ниобия / Н. М. Яковлева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 23–29. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.003.

Original article

MICRONOSTRUCTURED NIOBIUM ANODIC OXIDES

Natalya M. Yakovleva[1], Anastasiya A. Gorbacheva[2], Kristina V. Stepanova[3], Elena A. Chupahina[4], Aleksander N. Kokatev[5], Alisa M. Shulga[6]
[1–6]Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
[1]nmyakov@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-4294-0183
[2]nastena.gorbacheva2010@gmail.com
[3]lady.cristin4ik@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-4737-497X
[4]chelen@petrsu.ru
[5]kokatev@petrsu.ru, https://orcid.org/0000-0002-9449-1482
[6]shulga.alisa@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3844-7110

Abstract

The report presents the results of a study of anodic oxide films (AOFs). They were synthesized using a combined Nb anodization technique. The technique was previously used to obtain quasi-barrier AOFs on aluminum. At the first stage, combined anodizing involves the formation of self-organized porous Nb_2O_5 on the Nb surface, and at the second stage, it is re-anodized (reanodized) in a barrier-forming electrolyte. The data obtained on the growth and structure of combined Nb-based AOFs indicate that both heterogeneous X-ray amorphous oxides for electrolytic capacitors and microcrystalline Nb_2O_5 with potential for use in supercapacitors can be formed. This depends on the process conditions.

Keywords:

niobium, anodizing, re-anodizing

For citation:

Micronanostructured niobium anodic oxides / N. M. Yakovleva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 23–29. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.003.

Введение

Анодные оксиды ниобия различной морфологии (регулярно пористые, барьерные, микроконусные) имеют широкий спектр как реализованных, так и потенциальных применений [1–9]. В частности, наноструктурированные анодные Nb_2O_5 применяются в качестве катализаторов и фотокатализаторов [1]. Интенсивно развивается использование оксидов ниобия в качестве электродных материалов для суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов из-за хорошей химической стабильности и уникальной кристаллической структуры γ-Nb_2O_5 [3–7]. Перспективны биомедицинские покрытия на основе пористого Nb_2O_5, имеющие коррозионную стойкость в 100 раз больше, чем у TiO_2, и оптимальный модуль упругости, близкий к костной ткани [8, 9]. Представляет интерес разработка новых методик формирования нано- и микроструктурированных анодных оксидных пленок (АОП) на Nb, что создаст возможности для дальнейшего расширения спектра их применения.

В статье представлены результаты изучения АОП, синтезированных с применением методики комбинированного анодирования компактного Nb, ранее использованной для получения толстых квазибарьерных АОП на алюминии [10]. Комбинированное анодирование компактного ниобия предусматривает формирование на поверхности металла нанопористой анодной оксидной пленки (ПАОП) и последующее реанодирование ПАОП в барьерообразующем электролите. Можно предположить, что такая методика в зависимости от условий процесса позволит получить как рентгеноаморфные АОП с отличными диэлектрическими свойствами и высокой удельной поверхностью, так и кристаллические микро- и наноструктурированные Nb_2O_5.

Целью данной работы являлось изучение особенностей роста, структуры и электрофизических свойств анодных оксидов ниобия, синтезированных комбинированным анодированием.

Результаты

Объектами исследования являлись оксидные пленки, полученные анодированием предварительно отожженной ниобиевой фольги (98,88 % Nb). До анодирования проводилась химическая очистка образцов в ультразвуковой ванне. Она состояла из нескольких этапов (выдержка по времени 10 мин для каждого этапа): ацетон → дистиллированная вода→ этиловый спирт → дистиллированная вода. Было получено несколько серий образцов: пористые анодные оксидные пленки (ПАОП) — серия 1, барьерные (БАОП) — серии 2, 3, а также комбинированные (КАОП) — серии 3, 4. В последнем случае на 1-й стадии формировалась самоорганизованная пористая АОП, а на 2-й — осуществлялось ее реанодирование в барьерообразующем электролите. Для формирования ПАОП использовалось анодирование Nb в водном растворе 10 % H_2SO_4 + 1 % HF (U_a = 20 В, t_a = 60 мин) в соответствии с условиями, предложенными в работе [11]. Синтез АОП барьерного типа и реанодирование ПАОП проводились в двух электролитах: водном растворе 0,06 % H_3PO_4 (далее фосфорнокислый электролит — ФКЭ, удельное сопротивление $\rho_э$ = $4\cdot10^2$ Ом/см), традиционно применяемом для получения классических барьерных оксидов на Nb [12; 13]), и так называемом высоковольтном электролите 4 г/л H_3BO_3 (ВВЭ с удельным сопротивлением $\rho_э$ = $3{,}8\cdot10^4$ Ом/см), ранее использованном для формирования АОП барьерного типа на Al до U_a = 120– 1500 В [10]. Поскольку ВВЭ имеет на 2 порядка большее значение $\rho_э$, то можно предположить, что напряжение искрения $U_{искр}$ в ВВЭ будет выше, чем в ФКЭ, а значит, формируя БАОП в ВВЭ, можно заметно повысить значение U_a.

Формирование барьерных АОП в ФКЭ выполнялось при плотности тока j_a = 1 мА/см^2 до различных значений напряжения в диапазоне от 80 до 300 В. Анодирование Nb в ВВЭ проводилось впервые. Использовались значения напряжения U_a от 100 до 500 В и j_a = 2 мА/см^2. В процессе роста АОП с помощью электронного самописца Эрбий-7115, сопряженного с компьютером, регистрировались зависимости напряжения и плотности тока от времени $U_a(t)$ и $j_a(t)$. Изучение морфологии поверхности выполнялось методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Вид зарегистрированных зависимостей $j_a(t)$ типичен для роста регулярно пористых АОП [11], когда после начальной стадии резкого спада тока до $j_a \sim 0{,}6$ мА/см^2 наблюдается рост тока до значения, равного $j_a' \approx 0{,}8$–$0{,}9$ мА/см^2, с последующим постепенным уменьшением до $j_a^{ст} \approx 0{,}7$ мА/см^2. После

чего величина плотности тока практически не меняется до конца процесса (t_a = 1 ч). На следующем этапе методом АСМ было проведено исследование морфологии поверхности ПАОП (рис. 1, *а*). Видно, что на поверхности ПАОП наблюдается слабоупорядоченный пористый рельеф с эффективным диаметром открытых пор $<d_p>$ = (11 ± 4) нм, что согласуется с данными [11]. Некоторые фрагменты оксидной пленки удалось отделить от подложки и сделать оценку толщины АОП, результаты которой показали, что толщина ПАОП не превышает 500 нм. Кроме того, часть АОП была отделена от подложки с помощью скотча, что позволило провести изучение рельефа поверхности барьерного слоя. Было установлено, что на поверхности барьерного слоя присутствуют ячейки с эффективным диаметром $<D_c>$ = (45 ± 15) нм. Рентгенографирование образцов фольги до и после формирования ПАОП показало присутствие на рентгенограммах лишь отражений от металлической подложки, дополнительных отражений от других фаз не было выявлено. Данный факт позволяет предположить, что синтезированные ПАОП являются рентгеноаморфными.

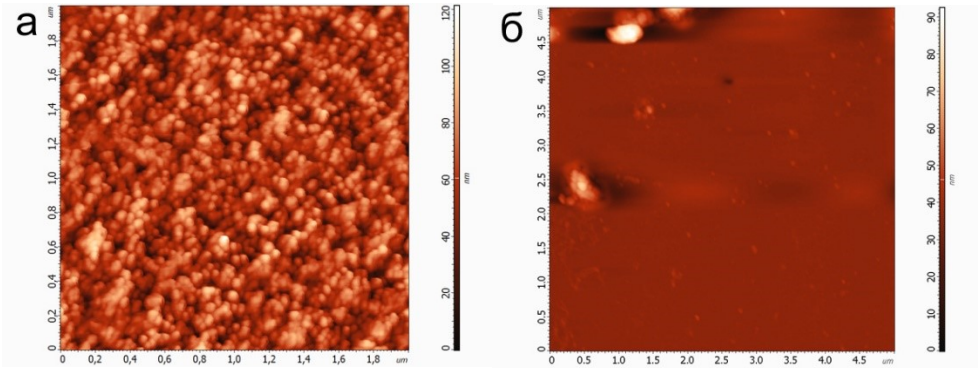


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности: пористого слоя АОП, полученных в 1 МH_2SO_4 + 1 % HF, U_a = 20 В, t_a = 60 мин (*а*); БАОП, полученной в ФКЭ, j_a = 1 мА/см^2, t_a = 60 мин, U_a = 100 В (*б*)

При росте U_a происходит и изменение цвета образовавшейся в ФКЭ пленки: от зеленого (80 В) и розоватого (100, 200 В) до серого (300 В), что соответствует увеличению толщины БАОП. Как следует из [12], постоянная роста (α) оксидной пленки для аналогичных условий имеет значение α = 2,5 нм/В, тогда толщина БАОП, сформированных в ФКЭ, должна увеличиваться с ростом напряжения от 200 до 750 нм. Как видно из рис. 2, все зависимости $U_a(t)$ носят линейный характер, типичный для синтеза БАОП. Для напряжений от 80 до 300 В скорость роста напряжения практически одинакова ($<dU_a/dt>$ ≈ 0,18 В/с), но при увеличении U_a до 250 В на $U_a(t)$ появляются скачки напряжения (рис. 2, кривые *4* и *5*).

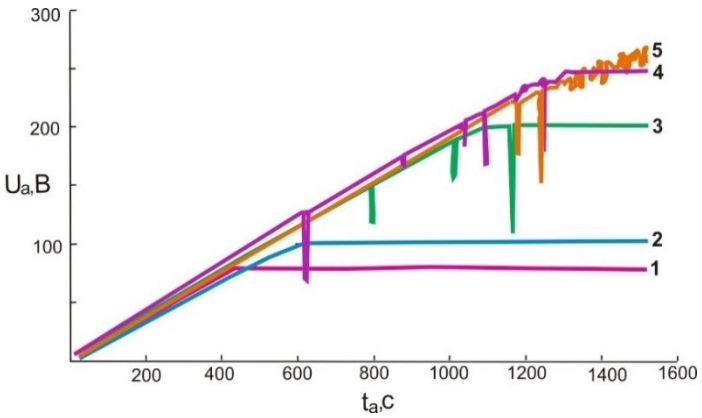


Рис. 2. Зависимости $U_a(t)$ для БАОП, полученных в ФКЭ при различных U_a, В: *1* — 80; *2* — 100; *3* — 200; *4* — 250; *5* — 300

Согласно [12; 13], вплоть до U_a=200 В атомная структура БАОП является рентгеноаморфной, напряжение искрения имеет величину ~190 В, а напряжение пробоя ~250 В. Можно предположить, что при $U_a \geq 200$ В имеют место искрение и локальный пробой, сопровождаемые частичной кристаллизацией растущей оксидной пленки, чем и обусловлено присутствие скачков напряжения (см. рис. 2). Как следует из АСМ-изображения БАОП, полученной при U_a = 100 В (см. рис. 1, *б*), поверхность оксида достаточна однородна, что типично для рентгеноаморфных БАОП.

Изучение морфологии поверхности БАОП, полученной при U_a = 300 В, было выполнено методом СЭМ (рис. 3, *а*). В отличие от БАОП, полученных при более низких напряжениях (от 80 до 200 В), поверхность явно неоднородна. Наблюдается появление бутоноподобных образований с линейным размером ~3–5 мкм, а также хорошо заметны следы, обусловленные процессом искрения (ширина ~0,5 мкм). Подобные явления должны способствовать возникновению кристаллической компоненты в оксиде, что согласуется с данными [14]. Попытка провести анодирование при $U_a \geq 300$ В оказалась неудачной и приводила к прекращению процесса, скорее всего, за счет образования сквозных трещин в АОП. Отсюда следует, что значение U_a = 300 В является предельным для анодирования Nb в ФКЭ. Для БАОП, полученных в ВВЭ при U_a =100 и 200 В, с учетом большой величины падения напряжения на электролите, ход $U_a(t)$ также является линейным и величина скорости роста напряжения равна dU_a/dt = 0,32 В/с, а морфология поверхности однородна, что характерно для классических БАОП. В ВВЭ удалось провести анодирование при значениях U_a = 300–500 В. Было установлено, что максимальная величина напряжения, при котором еще возможно анодирование Nb в ВВЭ, в этом случае составляет $U_{a.\,max}$ = 570 В.

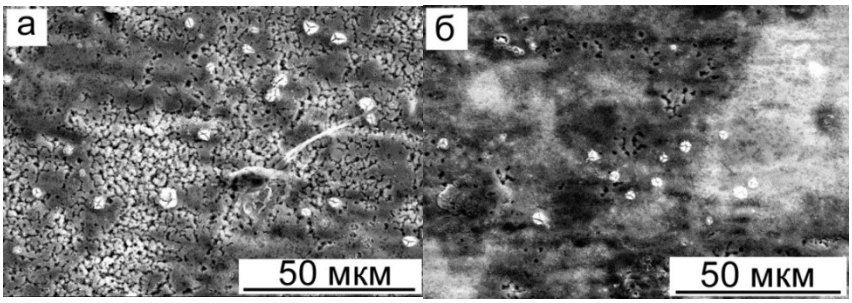


Рис. 3. СЭМ-изображения: БАОП, полученной в 0,06 % H_3PO_4, j_a = 1 мА/см^2, t_a = 60 мин при U_a = 300 В (*а*); КАОП, полученной в результате реанодирования ПАОП при тех же условиях (*б*)

Из СЭМ-изображений АОП, синтезированных в ВВЭ при $U_a \geq 300$ В (рис. 4, *а*), видно, что на поверхности имеет место образование «цветоподобных» объектов размерами от 10 до 20 мкм и сетки микротрещин. Аналогичная морфология анодного оксида ниобия, формируемого в процессе пробоя и имеющего кристаллическую структуру Nb_2O_5, описана в работе [15]. По всей видимости, при данных условиях анодирования Nb в ВВЭ также происходит кристаллизация оксидного слоя, обусловленная явлениями пробоя и искрения.

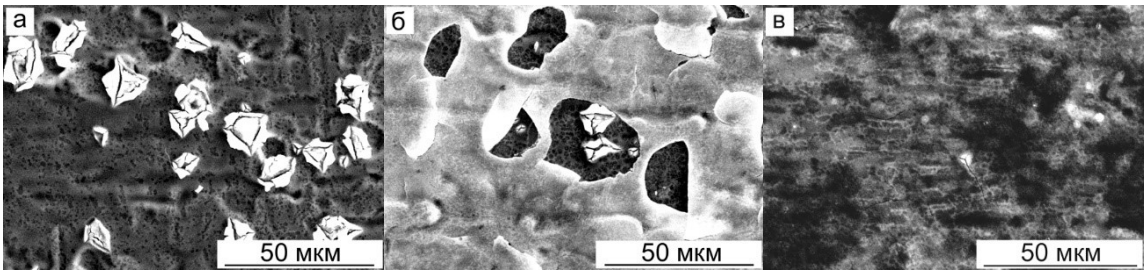


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности: БАОП, полученных в ВВЭ при U_a = 300 В (*а*); КАОП, реанодированных в ВВЭ при U_{pa} = 300 (*б*) и 500 (*в*) В

На следующем этапе было апробировано формирование АОП на Nb с помощью методики комбинированного анодирования, состоящей из двух стадий: на первой формируется самоорганизованная нанопористая АОП (см. рис. 1, *а*), а на второй стадии происходит ее реанодирование в барьерообразующих электролитах (ФКЭ и ВВЭ) при различных значениях напряжения. Предположительно [10; 14], в результате реанодирования происходит как заполнение пор, так и увеличение толщины барьерного слоя ПАОП.

Методом АСМ было установлено, что в результате реанодирования ПАОП в ФКЭ при U_{pa} = 100, 150, 200 и 250 В заполнения пор не происходит: на поверхности комбинированных АОП четко прослеживалась нанопористая структура с высотой рельефа 100–140 нм. Возможно, причиной этого является то, что рост БАОП на 2-й стадии на границе металл/оксид происходит быстрее, чем на границе оксид/электролит [13]. Учитывая значения чисел переноса для Nb^{5+} и O^{2-} [14], зная толщину (300–500 нм) и диаметр пор ПАОП, можно оценить степень заполнения пор и увеличение толщины барьерного слоя в зависимости от значения U_{pa}. Расчет показал, что для полного заполнения пор U_{pa} должно быть не менее 450–500 В, которое недостижимо в ФКЭ. Как следует из СЭМ-изображений КАОП, на поверхности реанодированного в ФКЭ при U_{pa} = 300 В пористого оксида (см. рис. 3, *б*) четко прослеживаются следы искрения и пробоя, поскольку в этом случае АОП получена при напряжении, превышающем напряжение пробоя и искрения. Заметны микроскопические округлые образования с линейным размером 3–4 мкм, скорее всего, представляющие собой следы кристаллической фазы [14].

Апробация реанодирования ПАОП в ВВЭ была выполнена при напряжениях U_{pa} = 100, 200, 300, 400 и 500 В. В гальваностатической стадии при U_{pa} = 100 и 200 В имел место линейный рост напряжения со скоростью dU_{pa}/dt = 0,9 В/с. При значении $U_{pa} \geq 300$ В (для 300, 400 и 500 В) наблюдается уменьшение скорости роста напряжения на 15–20 %, а на вольтстатической стадии — значительное возрастание конечного значения плотности тока, для U_{pa} = 500 В более чем в 20 раз, что может быть обусловлено локальным пробоем, сопровождающимся кристаллизацией рентгеноаморфного оксида. Изучение морфологии поверхности КАОП, реанодированных в ВВЭ при 300, 400 и 500 В, методом СЭМ показало, что при U_{pa} = 300 и 400 В полного заполнения пор не происходит, наблюдается отслаивание оставшегося незаполненным пористого слоя (см. рис. 3, *б*). Причем под остатками пористого слоя видны цветоподобные объекты и сетка трещин. В то же время характер рельефа поверхности КАОП, реанодированных в ВВЭ при 500 В (см. рис. 3, *в*), позволяет в этом случае говорить о полном заполнении пор ПАОП, что подтверждается и теоретической оценкой (с учетом соотношения чисел переноса ионов ниобия и кислорода), показавшей, что для заполнения пор напряжение реанодирования должно достигать 450–500 В. Как следует из рис. 3, *в*, на поверхности КАОП для U_{pa} = 500 В наблюдаются округлые объекты микронных размеров, причиной появления которых может служить кристаллизация АОП при пробое.

Таким образом, результаты исследования анодных оксидов ниобия, сформированных в условиях впервые реализованной методики комбинированного анодирования ниобиевой фольги, показали, что в зависимости от напряжения и электролита реанодирования могут быть получены как гетерогенные рентгеноаморфные АОП с регулярно пористой надстройкой (частичное заполнение пор и увеличение толщины барьерного слоя на границе металл/оксид — при низких напряжениях реанодирования), так и микрокристаллические анодные оксиды как с пористой надстройкой (при напряжениях реанодирования до 450 В), так и без нее (при напряжениях реанодирования свыше 450 В).

Выводы

1. Разработана методика формирования гетерогенных рентгеноаморфных АОП на Nb, состоящих из квазибарьерного слоя, толщина которого определяется напряжением реанодирования ПАОП, и регулярно пористой надстройки. Для получения таких оксидов напряжение реанодирования не должно превышать 200 В. Перспективно использование таких покрытий с высокой удельной поверхностью как элемента ниобиевых электролитических конденсаторов.

2. Для получения кристаллических микроструктур Nb_2O_5 следует использовать при комбинированном анодировании напряжения, превышающие напряжения искрения и пробоя. Анодные оксиды такого типа, благодаря высокой пористости и кристаллической структуре, перспективны для применения в электрохимических суперконденсаторах.

Список источников

1. Guo W., Yang L., Lu J., Gao P., Li W., Feng Z. An accurate growth mechanism and photocatalytic degradation of rhodamine B of crystalline Nb_2O_5 nanotube arrays // Catalysts. 2020. Vol. 10. P. 1480–1494.
2. Ab Kadir R., Abdul Rani R., Alsaif M., Ou J. Z., Wlodarski W., O'Mullane A. P., Kalantar-zadeh K. Optical gas sensing properties of nanoporous Nb_2O_5 films // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. Vol. 7, no. 8. P. 4751–4758.
3. Pang R., Wang Z., Li J., Chen K. Polymorphs of Nb_2O_5 compound and their electrical energy storage applications // Materials. 2023. Vol. 16. P. 6956–6993.
4. Lin J., Zhao S., Jervis R., Shearing P. Probing the electrochemical processes of niobium pentoxides (Nb_2O_5) for high-rate lithium-ion batteries: A review // ChemElectroChem. 2024. Vol. 11. P. 1–15.
5. Koroni C., Dixon K., Barnes P., Hou D. and etc. Morphology and Crystallinity Effects of Nanochanneled Niobium Oxide Electrodes for Na-Ion Batteries // ACS Nanosci. Au. 2024. Vol. 4. P. 76–84.
6. Van den Bergh W., Lokupitiya H. N., Vest N. A., Reid B., Guldin S., Stefik M. Nanostructure Dependence of T-Nb_2O_5 Intercalation Pseudocapacitance Probed Using Tunable Isomorphic Architectures // Adv. Funct. Mater. 2021. Vol. 31. P. 2007826–2007837.
7. Sahoo S., Gandham A. K., Pal V. K. Effective Nano-manufacturing of T-Nb_2O_5 for supercapacitor applications // Energy Storage and Conversion. 2024. Vol. 2(4). P. 2074–2083.
8. Safavi M. S., Walsh F. C., Visai L., Khalil-Allafi J. Progress in niobium oxide containing coatings for biomedical applications: A critical review // ACS Omega. 2022. Vol. 7, no. 10. P. 9088–9107.
9. Pauline S. A., Rajendran N. Biomimetic novel nanoporous niobium oxide coating for orthopaedic applications // Appl. Surf. Sci. 2014. Vol. 290. P. 448–457.
10. Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Chupakhina E. A. Structural analysis of alumina films produced by two-step electrochemical oxidation // Thin Solid Films. 2000. Vol. 366. P. 37–42.
11. Sieber I., Hildebrand H., Friedrich A., Schmuki P. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium // Electrochemistry Communications. 2005. Vol. 7. P. 97–100.
12. Одынец Л. Л., Орлов В. М. Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 220 с.
13. Мирзоев Р. А., Давыдов А. Д. Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов : учебное пособие для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. СПб.: Лань, 2022. 440 с.
14. Ono S., Nagasaka T., Shimazaki H., Asoh, H. Fabrication of porous niobia by anodizing of niobium // The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ. 2006. Vol. 19. P. 123–133.

References

1. Guo W., Yang L., Lu J., Gao P., Li W., Feng Z. An accurate growth mechanism and photocatalytic degradation of rhodamine B of crystalline Nb_2O_5 nanotube arrays. *Catalysts*, 2020, vol. 10, pp. 1480–1494.
2. Ab Kadir R., Abdul Rani R., Alsaif M., Ou J. Z., Wlodarski W., O'Mullane A. P., Kalantar-zadeh K. Optical gas sensing properties of nanoporous Nb_2O_5 films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015. vol. 7, no. 8, pp. 4751–4758.
3. Pang R., Wang Z., Li J., Chen K. Polymorphs of Nb_2O_5 compound and their electrical energy storage applications. *Materials*, 2023, vol. 16, pp. 6956–6993.
4. Lin J., Zhao S., Jervis R., Shearing P. Probing the electrochemical processes of niobium pentoxides (Nb_2O_5) for high-rate lithium-ion batteries: A review. *ChemElectroChem.*, 2024, vol. 11, pp. 1–15.
5. Koroni C., Dixon K., Barnes P., Hou D. and etc. Morphology and Crystallinity Effects of Nanochanneled Niobium Oxide Electrodes for Na-Ion Batteries. *ACS Nanosci. Au*., 2024, vol. 4, pp. 76–84.
6. Van den Bergh W., Lokupitiya H. N., Vest N. A., Reid B., Guldin S., Stefik M. Nanostructure Dependence of T-Nb_2O_5 Intercalation Pseudocapacitance Probed Using Tunable Isomorphic Architectures. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, vol. 31, pp. 2007826–2007837.
7. Sahoo S., Gandham A. K., Pal V. K. Effective Nano-manufacturing of T-Nb_2O_5 for supercapacitor applications. *Energy Storage and Conversion*, 2024, vol. 2 (4), pp. 2074–2083.
8. Safavi M. S., Walsh F. C., Visai L., Khalil-Allafi J. Progress in niobium oxide containing coatings for biomedical applications: A critical review. *ACS Omega*, 2022, vol. 7, no. 10, pp. 9088–9107.
9. Pauline S. A., Rajendran N. Biomimetic novel nanoporous niobium oxide coating for orthopaedic applications. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, vol. 290, pp. 448–457.
10. Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Chupakhina E. A. Structural analysis of alumina films produced by two-step electrochemical oxidation. *Thin Solid Films*, 2000, vol. 366, pp. 37–42.

11. Sieber I., Hildebrand H., Friedrich A., Schmuki P. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium. *Electrochemistry Communications*, 2005, vol. 7, pp. 97–100.
12. Odynec L. L., Orlov V. M. *Anodnye oksidnye plenki* [Anodic oxide films]. Leningrad, Nauka, 1990, 220 p. (In Russ.).
13. Mirzoev R. A., Davydov A. D. *Anodnye processy jelektrohimicheskoj i himicheskoj obrabotki metallov* [Anodic processes of electrochemical and chemical treatment of metals]. Saint Petersburg, Lan', 2022, 440 p. (In Russ.).
14. Ono S., Nagasaka T., Shimazaki H., Asoh, H. Fabrication of porous niobia by anodizing of niobium. *The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ*, 2006, vol. 19, pp. 123–133.

Информация об авторах

Н. М. Яковлева — доктор физико-математических наук;
А. А. Горбачева — студентка;
К. В. Степанова — кандидат технических наук;
Е. А. Чупахина — кандидат физико-математических наук;
А. Н. Кокатев — кандидат технических наук;
А. М. Шульга — инженер.

Information about the authors

N. M. Yakovleva — DSc (Physics & Mathematics);
A. A. Gorbacheva — Student;
K. V. Stepanova — PhD (Engineering);
E. A. Chupahina — PhD (Physics & Mathematics);
A. N. Kokatev — PhD (Engineering);
A. M. Shulga — Engineer.

Статья поступила в редакцию 02.06.2025; одобрена после рецензирования 23.06.2025; принята к публикации 07.07.2025.
The article was submitted 02.06.2025; approved after reviewing 23.06.2025; accepted for publication 07.07.2025.

Научная статья
УДК 546.714
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.004

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ MNO_2: СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ И ТРАДИЦИОННЫХ ПОДХОДОВ

Екатерина Владимировна Саенко[1], Павел Викторович Храмцов[2], Роман Александрович Бердников[3], Виктор Александрович Вальцифер[4]
[1, 3, 4]Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук — филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия
[2]Институт экологии и генетики микроорганизмов Уральского отделения Российской академии наук — филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия
[1]saenko_ekaterina@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8229-0552
[2]khramtsovpavel@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-1707-4423
[3]romberdin@mail.ru, https://orcid.org/0009-0000-8143-1264
[4]valtsiferv@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8671-739X

Аннотация

Современные тенденции в материаловедении требуют точного контроля морфологии и структуры наноматериалов, поскольку эти параметры определяют их функциональные свойства. В данной работе исследовано влияние методов синтеза (соосаждение и распылительная сушка) и допирования никелем на морфологию, текстуру и термическую стабильность оксидов марганца. Установлено, что распылительная сушка позволяет формировать сферические супрачастицы с контролируемым размером (11,6–18,3 нм) и развитой мезопористой структурой (2–50 нм) в отличие от традиционного осаждения, приводящего к образованию агломератов неправильной формы. Введение никеля (5 мол. %) способствует увеличению удельной поверхности (до 100,9 м²/г), стабилизации пористой структуры и появлению макропор, улучшающих массоперенос. Методами сканирующей электронной микроскопии, азотной адсорбции, КР-спектроскопии и термогравиметрического анализа показано, что распылительная сушка обеспечивает более однородную пористую структуру, а термическая обработка и допирование влияют на кристаллическую организацию и устойчивость материала.

Ключевые слова:

оксид марганца, распылительная сушка, мезопористые материалы, допирование, морфологический контроль, текстура

Финансирование:

работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-23-00268.

Для цитирования:

Влияние метода синтеза на текстурные характеристики MnO_2: сравнительный анализ распылительной сушки и традиционных подходов / Е. В. Саенко [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 30–36. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.004.

Original article

THE ROLE OF SYNTHESIS METHOD ON THE TEXTURAL CHARACTERISTICS OF MNO_2: COMPARATIVE ANALYSIS OF SPRAY DRYING AND TRADITIONAL APPROACHES

Ekaterina V. Saenko[1], Pavel V. Khramtsov[2], Roman A. Berdnikov[3], Viktor A. Valtsifer[4]
[1, 3, 4]Institute of Technical Chemistry Ural Branch Russian Academy of Sciences—Branch of the Perm Federal Research Center Ural Branch Russian Academy of Sciences, Perm, Russia
[2]Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms Ural Branch Russian Academy of Sciences—Branch of the Perm Federal Research Center Ural Branch Russian Academy of Sciences, Perm, Russia
[1]saenko_ekaterina@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8229-0552
[2]khramtsovpavel@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-1707-4423
[3]romberdin@mail.ru, https://orcid.org/0009-0000-8143-1264
[4]valtsiferv@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-8671-739X

Abstract

Modern trends in materials science require precise control over the morphology and structure of nanomaterials, as these parameters determine their functional properties. This work investigates the influence of synthesis methods (co-precipitation and spray drying) and nickel doping on the morphology, texture, and thermal stability of manganese oxides. It has been established that spray drying allows us to form spherical supraparticles with a controlled size (11.6–18.3 nm) and a developed mesoporous structure (2–50 nm), in contrast to traditional precipitation, which leads to the formation of irregularly shaped agglomerates. The introduction of nickel (5 mol%) contributes to an increase in specific surface area (up to 100.9 m²/g), stabilization of the porous structure, and the appearance of macropores that improve mass transfer. Using scanning electron microscopy, nitrogen adsorption, Raman spectroscopy, and thermogravimetric analysis, it has been shown that spray drying provides a more uniform porous structure, while heat treatment and doping affect the crystalline organization and stability of the material.

Keywords:

manganese oxide, spray drying, mesoporous materials, doping, morphological control, texture

Funding:

The work was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 25-23-00268.

For citation:

The role of synthesis method on the textural characteristics of MnO_2: comparative analysis of spray drying and traditional approaches / E. V. Saenko [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 30–36. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.004.

Введение

Современные тенденции в материаловедении демонстрируют критическую зависимость функциональных характеристик наноматериалов от их структурной организации, которая, в свою очередь, определяется условиями синтеза, составом и методами получения. Особую актуальность приобретает задача управления размером, формой и морфологией нанообъектов, поскольку эти параметры напрямую влияют на их каталитические, электрохимические, сорбционные и биомедицинские свойства [1; 2]. Данная проблема находится на стыке коллоидной химии, физики мягких сред и порошковой технологии, что подчеркивает ее междисциплинарную значимость.

Оксиды марганца представляют собой перспективный класс материалов благодаря уникальному структурному разнообразию, включающему слоистые и туннельные типы, что позволяет формировать пористые системы с иерархией пор от ультрамикро- до мезоразмерного диапазона [3–5]. Их кристаллическая структура образована октаэдрическими блоками $[Mn^{2+}(OH)_6]$, $[Mn^{3+}(O, OH)_6]$ и $[Mn^{4+}O_6]$, связанными через общие вершины и/или ребра. При этом пористость материала формируется *in situ* в ходе синтеза, а ее топология (размер, форма, взаимное расположение пор) определяется морфологией первичных частиц. Однако до сих пор остается нерешенной фундаментальная проблема одновременного контроля кристаллической структуры и морфологии оксидов марганца, что ограничивает возможности их направленного дизайна для конкретных приложений.

В последних исследованиях [6; 7] установлено, что условия сушки играют ключевую роль в формировании кристаллической фазы MnO_2, когда можно значительно снизить энергетический барьер фазовых переходов между различными модификациями MnO_2 и обеспечить направленную сборку $[MnO_6]$-октаэдров в контролируемых условиях. В работе [1] изучены температурно-зависимые фазовые превращения α-$MnO_2 \rightarrow \beta$-$MnO_2 \rightarrow \alpha$-$Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$, подтверждающие тесную взаимосвязь «состав — структура — свойства». Особое внимание уделено необходимости точного регулирования размера частиц, морфологии, удельной поверхности и степени окисления марганца. Среди ключевых нерешенных проблем выделяются: низкая проводимость; полидисперсность частиц; неконтролируемые процессы диспропорционирования марганца.

Для преодоления этих ограничений перспективным представляется использование метода распылительной сушки, обеспечивающего формирование сферических супрачастиц — сложных микроразмерных агрегатов, состоящих из первичных наночастиц. Данный метод обеспечивает высокую воспроизводимость морфологии частиц, что открывает новые возможности для создания функциональных материалов с заданными свойствами.

Актуальность настоящего исследования обусловлена необходимостью установления корреляций между параметрами синтеза, структурой и функциональными характеристиками. Полученные результаты позволят разработать универсальные принципы рационального дизайна супрачастиц с оптимизированными свойствами для применения в различных областях (катализ, энергонакопительные системы, сорбционные и биомедицинские технологии).

Результаты

Образцы оксидов марганца получали методом соосаждения из водных растворов 0,5 М $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и 0,33 М $KMnO_4$ в щелочной среде (избыток NaOH). Образовавшийся осадок подвергали фильтрации и многократной промывке деионизированной водой до достижения нейтрального значения pH. Часть полученного материала гранулировали вымораживанием, часть — термически обрабатывали при 150 °C в течение 6 ч. Для получения допированных никелем образцов (5 мол. %) на стадии приготовления реакционной смеси в раствор $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ добавляли стехиометрическое количество $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Последующие стадии синтеза проводили по аналогичной методике. Метод получения сферических частиц включал стадию распылительной сушки полученной суспензии с использованием установки JS-MINI-8000. Суспензию подавали в форсунку через перистальтический насос, где происходило ее диспергирование в камере сушки при температурах 150 или 200 °C. Скорость подачи суспензии варьировали от 10 до 50 %, а частоту работы распылительной иглы устанавливали на уровне 200 или 400 сек. Мгновенное испарение растворителя приводило к формированию сферических частиц, которые затем отделяли в циклонном сепараторе.

Морфологические особенности образцов выявляли на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta FEG650 (Thermo Fisher Scientific, Нидерланды). Рамановские измерения проводили на рамановском спектрометре SENTERRA (Bruker, Германия). Для проведения термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в диапазоне температур 25–1100 °C при скорости нагрева 5 °C/мин$^{-1}$ использовался анализатор TGA/DSC 1 (Mettler Toledo, Швейцария). Изотермы адсорбции-десорбции азота регистрировали при — 196 °C на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics, США) после дегазации материала в вакууме при 105 °C в течение 3 ч. Удельную площадь поверхности ($S_{уд}$) образцов рассчитывали с использованием модели Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) в диапазоне относительного давления $P/P_0 \approx$ 0,05–0,25. Общий объем пор V_{tot} рассчитывали из объема азота V_s, адсорбированного при относительном давлении $P/P_0 \approx$ 0,99. Значения распределения пор по размерам и среднего диаметра пор получали из изотерм десорбции методом Барретта — Джойнера — Халенды (BJH).

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), синтезированные методом осаждения образцы оксидов марганца характеризуются образованием агломератов неправильной формы, состоящих из частиц чешуйчато-пластинчатой морфологии (рис. 1). Термическое модифицирование образцов не привело к значительным изменениям размеров и формы частиц. В то же время применение метода распылительной сушки в процессе синтеза способствовало формированию сферических частиц, что свидетельствует о существенном влиянии метода синтеза на морфологию получаемых материалов. Более того, результаты исследований синтеза оксидов марганца методом распылительной сушки выявили четкую корреляцию между скоростью подачи суспензии и размером формирующихся частиц (таблица). Установлено, что увеличение скорости подачи суспензии сопровождается уменьшением среднего размера частиц с 18,3 до 11,6 нм. Удельная поверхность синтезированных образцов варьировалась в диапазоне 36,0–100,9 м²/г, достигая максимальных значений для никельдопированного материала. Объем пор исследуемых образцов находился в пределах 0,13–0,38 см³/г, что указывает на развитие мезопористой структуры. Повышение температуры сушки с 150 до 200 °C способствовало увеличению удельной поверхности, что может быть связано с интенсификацией процессов удаления растворителя и формированием более развитой текстуры. Введение никелевого допанта оказало значительное влияние на текстуру материала, приводя к существенному росту удельной поверхности (таблица, образец 7).

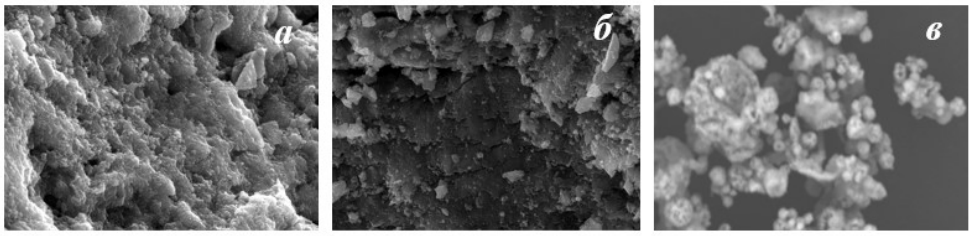


Рис. 1. SEM-изображения оксидов марганца:
а — воздушно-сухой (метод осаждения); *б* —термически модифицированный при 150 °С (метод осаждения); *в* — распылительная сушка при 200 °С

Текстурные характеристики образцов оксида марганца

Параметр	Метод											
	Распылительная сушка								Соосаждение			
	Образец											
	SD-1	5	SD-3	SD-4	SD-5	6	SD-7	7	1	2	3	4
Температура, °С	150	150	150	150	150	200	200	200	25	25	150	150
Скорость подачи, %	10	20	30	40	50	20	40	20	—	—	—	—
Частота, сек	400	400	200	400	400	400	400	400	—	—	—	—
Sуд, м²/г	46,8	47,1	47,9	47,3	48,3	60,8	36,0	100,9	136,3	147,6	124,5	132,3
Dср, нм	18,3	17,1	16,5	14,5	11,6	15,1	14,3	14,9	15,3	13,7	15,9	15,5
V_{tot}, см³/г	0,20	0,20	0,20	0,17	0,14	0,23	0,13	0,38	0,52	0,51	0,50	0,52

Для образцов, синтезированных методом осаждения, наблюдалось снижение удельной поверхности при повышении температуры термического модифицирования, что обусловлено процессами спекания и рекристаллизации. Однако введение допанта способствовало стабилизации текстуры и увеличению удельной поверхности, что подтверждает их роль в подавлении термически индуцированной деградации пористой структуры.

Адсорбционные изотермы азота для образцов, синтезированных методом осаждения, демонстрируют IV тип с H3-гистерезисом (по классификации IUPAC) и характерны для мезопористых материалов с щелевидными или нерегулярными порами (рис. 2). Использование в процессе синтеза распылительной сушки привело к формированию более сложной пористой структуры — изотермы IV типа с H3-H4-гистерезисом (см. рис. 2). Образец 7 показал наибольшую адсорбционную емкость (до 337 см³/г при $P/P_0 \approx 1$), что согласуется с его высокой удельной поверхностью (100,9 м²/г). Образцы 5 и 6 демонстрируют схожие изотермы, но с меньшей адсорбцией (148,6 и 130,4 см³/г соответственно), что отражает их меньшую пористость.

Анализ данных распределения пор выявил, что основной диапазон пор находится в интервале 2–50 нм с пиками в области 3–10 и 10–30 нм (см. рис. 2). Микропоры практически отсутствуют. Использование распылительной сушки формирует более однородные мезопоры благодаря контролируемому испарению растворителя. В сравнении традиционные методы дают менее развитую пористость с преобладанием узких пор. Введение допирующего иона увеличивает долю широких мезопор (10–30 нм) и макропор, улучшая транспортные свойства материала. Так, в образце 7 обнаружены макропоры (см. рис. 2).

Общей особенностью КР-спектров образцов является низкая комбинационная активность (рис. 3). Доминируют полосы в области волновых чисел 550–650 см$^{-1}$, типичные для слоистых или туннельных структур оксидов марганца. Термическое модифицирование при 150 °С приводит к усилению валентного колебания ν_3(Mn-O) в базисной плоскости слоев [MnO_6]. Метод распылительной сушки способствует усилению симметричного валентного колебания ν_2(Mn-O) в октаэдрических группах [MnO_6]. Введение никеля вызывает сильную аморфизацию с нарушением дальнего порядка.

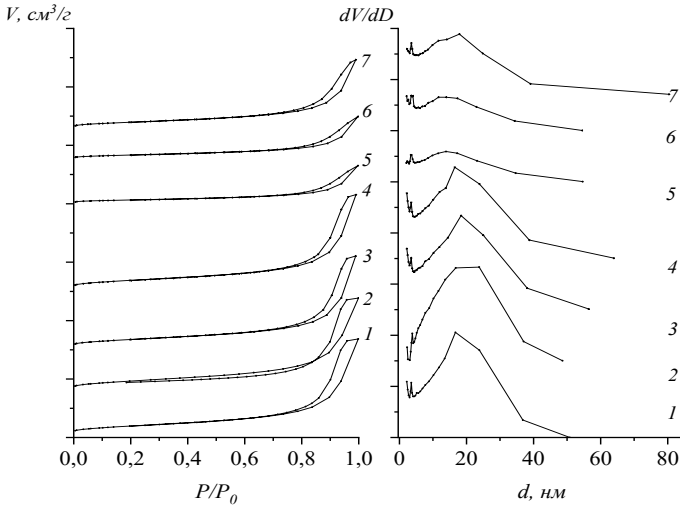


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота и распределение пор по размерам образцов оксида марганца: *1* — воздушно-сухой (метод осаждения); *2* — воздушно-сухой, допированный никелем (метод осаждения); *3* — термически модифицированный при 150 °С (метод осаждения); *4* — термически модифицированный при 150 °С, допированный никелем (метод осаждения); *5* — распылительная сушка при 150 °С; *6* — распылительная сушка при 200 °С; *7* — распылительная сушка при 150 °С, образец, допированный никелем

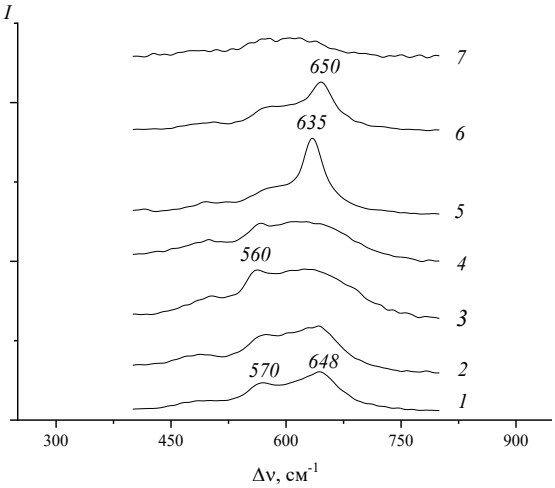


Рис. 3. КР-спектры образцов оксида марганца: *1* — воздушно-сухой (метод осаждения); *2* — воздушно сухой, допированный никелем (метод осаждения); *3* — термически модифицированный при 150 °С (метод осаждения); *4* — термически модифицированный при 150 °С, допированный никелем (метод осаждения); *5* — распылительная сушка при 150 °С; *6* — распылительная сушка при 200 °С; *7* — распылительная сушка при 150 °С, образец допированный никелем

По результатам ДТА (рис. 4) для всех образцов в интервале температур до 250 °С происходит удаление структурной воды с сохранением слоистого мотива строения. Следующий этап дегидратации связан с конденсацией ОН-групп и плавной потерей веса вплоть до 750 °С у образцов, синтезированных методом осаждения, и до 870 °С у образцов, полученных с помощью распылительной сушки. Однако не исключено частичное удаление дополнительного количества координированной воды с наложением структурных изменений оксида марганца. Далее потеря веса связана с выделением кислорода. Общая потеря веса (%): образец 1, воздушно-сухой (метод осаждения) — 17,42; образец 2, воздушно-сухой, допированный никелем (метод осаждения) — 17,26; образец 3, термически модифицированный

при 150 °С (метод осаждения) — 17,34; образец 4, термически модифицированный при 150 °С, допированный никелем (метод осаждения) — 17,70; образец 5, распылительная сушка при 150 °С — 23,65; образец 6, распылительная сушка при 200 °С — 29,01; образец 7, распылительная сушка при 150 °С, образец допированный никелем — 20,62.

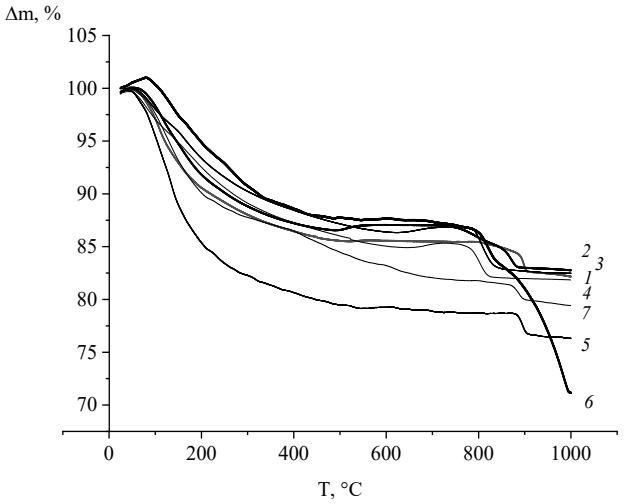


Рис. 4. Кривые изменения массы образцов оксида марганца:
1 — воздушно-сухой (метод осаждения); *2* — воздушно-сухой, допированный никелем (метод осаждения); *3* — термически модифицированный при 150 °С (метод осаждения); *4* — термически модифицированный при 150 °С, допированный никелем (метод осаждения); *5* — распылительная сушка при 150 °С; *6* — распылительная сушка при 200 °С; 7 — распылительная сушка при 150 °С, образец допированный никелем

Таким образом установлено, что метод синтеза оказывает значительное влияние на морфологию и текстуру оксидов марганца. Традиционное соосаждение приводит к формированию агломератов неправильной формы с чешуйчато-пластинчатой морфологией, в то время как применение распылительной сушки позволяет получать сферические супрачастицы с контролируемым размером (11,6–18,3 нм). Распылительная сушка способствует формированию более однородной пористой структуры с преобладанием мезопор (2–50 нм), тогда как традиционные методы приводят к образованию нерегулярных пор с щелевидной морфологией. Удельная поверхность синтезированных образцов варьируется в диапазоне 36,0–147,6 м²/г, достигая максимальных значений для никельдопированных материалов вне зависимости от метода синтеза. Введение никеля (5 мол. %) стабилизирует пористую структуру, предотвращая термически индуцированную деградацию, и способствует появлению макропор, улучшающих транспортные свойства материала.

Выводы

Проведенные исследования демонстрируют, что морфологические и текстурные характеристики оксидов марганца существенно зависят от выбранного метода синтеза, условий сушки и введения допирующих добавок. Распылительная сушка является эффективным методом управления морфологией и текстурой оксидов марганца, обеспечивает формирование сферических частиц с развитой мезопористой структурой. Введение никеля в состав MnO_2 способствует стабилизации текстуры и увеличению удельной поверхности, что критически важно для практического использования в каталитических, электрохимических и биомедицинских приложениях. Полученные результаты позволяют сформулировать универсальные принципы синтеза MnO_2 с регулируемыми свойствами, что имеет значительный потенциал для разработки новых функциональных материалов с заданными свойствами.

Список источников

1. Yadav P., Bhaduri A. and Thakur A. Manganese oxide nanoparticles: an insight into structure, synthesis and applications // ChemBioEng Rev. 2023. Vol. 10, № 4. P. 510–528.
2. Joudeh N. and Linke D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists // J. Nanobiotechnology. 2022. Vol. 20, № 1. P. 262. doi: 10.1186/s12951-022-01477-8.
3. Kumar N. et al. Morphology and phase tuning of α- and β-MnO_2 nanocacti evolved at varying modes of acid count for their well-coordinated energy storage and visible-light-driven photocatalytic behaviour // RSC Adv. 2017. Vol. 7, № 40. P. 25041–25053. doi: 10.1039/C7RA02013A.
4. Gu H. et al. Adjacent single-atom irons boosting molecular oxygen activation on MnO_2 // Nat. Commun. 2021. Vol. 12, № 1. P. 5422. doi: 10.1038/s41467-021-25726-w.
5. Li W. et al. Performance modulation of α-MnO_2 nanowires by crystal facet engineering // Sci. Rep. 2015. Vol. 5, № 1. P. 8987. doi: 10.1038/srep08987.
6. Shi M. et al. Scalable gas-phase synthesis of 3D microflowers confining MnO_2 nanowires for highly-durable aqueous zinc-ion batteries // J. Power Sources. 2020. Vol. 463. P. 228209. doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228209.
7. Zheng X. et al. Templating preparation of cannular congeries of MnO_2 and porous spheres of carbon and their applications to high performance asymmetric supercapacitor and lithium-sulfur battery // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2021. Vol. 610. P. 125740. doi: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125740.

References

1. Yadav P., Bhaduri A. and Thakur A. Manganese oxide nanoparticles: an insight into structure, synthesis and applications. *ChemBioEng Rev.*, 2023, vol. 10, no. 4, pp. 510–528.
2. Joudeh N. and Linke D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *J. Nanobiotechnology*, 2022, vol. 20, no. 1, p. 262. doi: 10.1186/s12951-022-01477-8.
3. Kumar N. et al. Morphology and phase tuning of α- and β-MnO_2 nanocacti evolved at varying modes of acid count for their well-coordinated energy storage and visible-light-driven photocatalytic behaviour. *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, no. 40, pp. 25041–25053. doi: 10.1039/C7RA02013A.
4. Gu H. et al. Adjacent single-atom irons boosting molecular oxygen activation on MnO_2. *Nat. Commun.*, 2021, vol. 12, no. 1, p. 5422. doi: 10.1038/s41467-021-25726-w.
5. Li W. et al. Performance modulation of α-MnO_2 nanowires by crystal facet engineering. *Sci. Rep.*, 2015, vol. 5, no. 1, p. 8987. doi: 10.1038/srep08987.
6. Shi M. et al. Scalable gas-phase synthesis of 3D microflowers confining MnO_2 nanowires for highly-durable aqueous zinc-ion batteries. *J. Power Sources*, 2020, vol. 463, p. 228209. doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228209.
7. Zheng X. et al. Templating preparation of cannular congeries of MnO_2 and porous spheres of carbon and their applications to high performance asymmetric supercapacitor and lithium-sulfur battery. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2021, vol. 610, p. 125740. doi: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125740.

Информация об авторах

Е. В. Саенко — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
П. В. Храмцов — доктор биологических наук, старший научный сотрудник;
Р. А. Бердников — аспирант;
В. А. Вальцифер — доктор технических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

E. V. Saenko — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
P. V. Khramtsov — DSc (Biology), Senior Researcher;
R. A. Berdnikov — Postgraduate Student;
V. A. Valtsifer — DSc (Engineering), Head of the Laboratory.

Статья поступила в редакцию 30.06.2025; одобрена после рецензирования 21.07.2025; принята к публикации 11.08.2025.
The article was submitted 30.06.2025; approved after reviewing 21.07.2025; accepted for publication 11.08.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 37–41.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 37–41.

Научная статья
УДК 543.54; 544.72.
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.005

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ИОНАМИ Fe^{3+}, Zr^{4+}, Mg^{2+} НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ $Li_4Ti_5O_{12}$ И Li_2TiO_3 В МНОГОКРАТНЫХ ЦИКЛАХ АДСОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ

Андрей Иванович Иванец[1], Екатерина Сергеевна Бичева[2]
[1, 2]Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[1]andreiivanets@yandex.by, https://orcid.org/0000-0002-3053-317X2
[2]biolog.ketri@yandex.by, https://orcid.org/0009-0002-4724-3598

Аннотация

С использованием твердофазного метода получены допированные ионами металлов (Fe^{3+}, Zr^{4+}, Mg^{2+}) оксиды $Li_4Ti_5O_{12}$ и Li_2TiO_3. Установлены оптимальные условия десорбции ионов Li^+ и проведена оценка эффективности допированных ионами Fe^{3+}, Zr^{4+}, Mg^{2+} оксидов $Li_4Ti_5O_{12}$ и Li_2TiO_3 в многократных циклах адсорбции-десорбции. Показано, что в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов лития оксиды, допированные ионами Fe^{3+}, имеют адсорбционную емкость 59,8–45,0 и 50,2–42,2 мг/г, допированные ионами Zr^{4+} — 64,1-47,9 и 50,0-38,4 мг/г, допированные ионами Mg^{2+} — 31,7–22,0 и 65,2–51,7 мг/г соответственно.

Ключевые слова:

$Li_4Ti_5O_{12}$ и Li_2TiO_3 оксиды, допирование ионами Fe^{3+}, Zr^{4+}, Mg^{2+}, изовалентное и гетеровалентное замещение, регенерация, сорбционная емкость, фазовый состав, сорбенты ионов Li^+

Благодарности:

статья выполнена при поддержке республиканского бюджета Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» на 2021–2025 гг. по заданию 2.1.02 «Сорбционные, каталитические и мембранные материалы для водоочистки и водоподготовки».

Финансирование:

задание 2.1.02. ГПНИ «Сорбционные, каталитические и мембранные материалы для водоочистки и водоподготовки».

Для цитирования:

Иванец А. И., Бичева Е. С. Влияние допирования ионами Fe^{3+}, Zr^{4+}, Mg^{2+} на адсорбционные свойства оксидов $Li_4Ti_5O_{12}$ и Li_2TiO_3 в многократных циклах адсорбции-десорбции // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 37–41. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.005.

Original article

EFFECT OF DOPING WITH Fe^{3+}, Zr^{4+}, Mg^{2+} IONS ON THE ADSORPTION PROPERTIES OF OXIDES $Li_4Ti_5O_{12}$ AND Li_2TiO_3 IN MULTIPLE ADSORPTION-DESORPTION CYCLES

Andrei I. Ivanets[1], Ekaterina S. Bicheva[2]
[1, 2]Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[1]andreiivanets@yandex.by, https://orcid.org/0000-0002-3053-317X2
[2]biolog.ketri@yandex.by, https://orcid.org/0009-0002-4724-3598

Abstract

Using the solid phase method, the oxides $Li_4Ti_5O_{12}$ and Li_2TiO_3 obtained doped with metal ions (Fe^{3+}, Zr^{4+}, Mg^{2+}). Optimum conditions for the desorption of Li^+ ions have been established and the effectiveness of Fe^{3+}, Zr^{4+}, Mg^{2+} oxides doped with $Li_4Ti_5O_{12}$ and Li_2TiO_3 has been evaluated in multiple adsorption-desorption cycles. It is shown that in multiple cycles of adsorption-desorption of lithium ions, oxides doped with Fe^{3+} ions have adsorption capacity 59.8–45.0 and 50.2–42.2 mg/g, doped with Zr^{4+} ions 64.1–47.9 and 50.0–38.4 mg/g, doped with Mg^{2+} ions—31.7–22.0 and 65.2–51.7 mg/g, respectively.

Keywords:

$Li_4Ti_5O_{12}$ and Li_2TiO_3 oxides, doping with Fe^{3+}, Zr^{4+}, Mg^{2+} ions, isovalent and heterovalent substitution, regeneration, sorption capacity, phase composition, Li^+ ion sorbents

Acknowledgements:

This work was supported by the republican budget of the State Scientific Research Program “Chemical Processes, Reagents and Technologies, Bioregulators and Bioorganic Chemistry” for 2021–2025 under task 2.1.02 “Sorption, catalytic and membrane materials for water purification and water treatment”.

Financing:

Task of SSRP 2.1.02 “Sorption, catalytic and membrane materials for water purification and water treatment”.

For citation:

Ivanets A. I., Bicheva E. S. Effect of doping with Fe^{3+}, Zr^{4+}, Mg^{2+} ions on the adsorption properties of oxides $Li_4Ti_5O_{12}$ and Li_2TiO_3 in multiple adsorption-desorption cycles // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 37–41. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.005.

Введение

Допирование ионами металлов является важной стратегией в области разработки новых материалов для энергетических и электронных приложений. В частности, внедрение ионов в структуру оксидов, таких как Li_2TiO_3 и $Li_4Ti_5O_{12}$, позволяет изменять их электропроводность, стабильность и другие ключевые свойства [1]. Li_2TiO_3 — титанат-лития с потенциалом использования в термоядерных реакторах и ячейках литий-ионных аккумуляторов, а $Li_4Ti_5O_{12}$ — известный анодный материал с высокой стабильностью и долговечностью. Допирование этими ионами способствует улучшению их характеристик за счет изменения электронной структуры, повышения электропроводности, стабилизации кристаллической решетки и повышения адсорбционной емкости [2; 3]. Адсорбенты на основе лития-титана, такие как $Li_4Ti_5O_{12}$ и Li_2TiO_3, характеризуются простотой синтеза, высокой степенью извлечения ионов Li^+, хорошей селективностью (на фоне конкурирующих ионов металлов K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}), а также экологической чистотой. Однако нерешенной остается проблема потери емкости в многократных циклах адсорбции-десорбции лития. Исследование процессов допирования ионами Fe^{3+}, Zr^{4+}, Mg^{2+} оксидов Li_2TiO_3 и $Li_4Ti_5O_{12}$ является актуальной задачей для повышения эффективности их применения в современных процессах адсорбции [4; 5].

Цель настоящей работы — установление влияния допирования ионами металлов (Fe^{3+}, Zr^{4+}, Mg^{2+}) на адсорбционные свойства оксидов $Li_4Ti_5O_{12}$ и Li_2TiO_3 в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов Li^+.

Материалы и методы

Карбонат лития (Li_2CO_3), диоксид титана (анатаз TiO_2), оксид железа (Fe_2O_3), диоксид циркония (ZrO_2), оксид магния (MgO), соляная кислота (HCl), гидроксид лития (LiOH) квалификации «х. ч.» и «ч. д. а.» («5 океанов», Беларусь) использовали для получения образцов адсорбентов на основе оксидов $Li_4Ti_5O_{12}$ и Li_2TiO_3, перевода в Н-форму и проведения сорбционного эксперимента. При приготовлении всех водных растворов использовали деионизированную воду (удельное электрическое сопротивление 18,2 МОм·см).

Образцы $Li_4Ti_5O_{12}$ и Li_2TiO_3 получали твердофазным методом синтеза. Далее прессовали в таблетки и прокаливали в электропечи B180 (Nabertherm, Германия) в воздушной среде при температуре 700 °C (скорость нагрева 5 °C/мин) в течение 5 ч.

Сорбционные свойства полученных образцов изучали в статических условиях при V/m = 250 см^3/г с использованием модельного раствора лития ($C(Li^+)$ = 1,0 г/л, pH = 12,0).

Исходную (C_0(Li), мг/л) и равновесные (C_{eq}(Li), мг/л) концентрации ионов Li^+ определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрометре SpectrAA 220 FS (Varian, Австралия).

Сорбционную емкость (q, мг/г) рассчитывали по уравнению:

$$q = (C_0 - C_{eq})V/m,$$

где C_0 и C_{eq} — исходная и равновесная концентрация ионов Li^+, мг/л; V — объем модельного раствора, л; m — масса навески адсорбента, г.

Результаты и обсуждение

Для установления эффективности адсорбентов в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов Li^+ проведен эксперимент по кислотной регенерации и определению адсорбционной емкости исходных образцов оксидов $Li_4Ti_5O_{12}$ и Li_2TiO_3, а также образцов $Li_{1,33-x}Fe_{3x}Ti_{1,67-2x}O_4$ (x = 0,1) и $Li_{2-2x}Fe_xTi_{1-x}O_3$ (x = 0,05), допированных ионом Fe^{3+} (рис. 1).

Показано, что образец $Li_4Ti_5O_{12}$ сохраняет способность к адсорбции ионов Li^+ в течение пяти циклов кислотной регенерации, однако потери емкости составляют до 48,2 мг/г, начиная от первого цикла (86,7 мг/г) и заканчивая пятым циклом (38,5 мг/г). Схожие закономерности прослеживаются у исходного образца Li_2TiO_3, где потеря адсорбционной емкости составляет до 54,3 мг/г. Обращая внимание на pH растворов после кислотной регенерации, можно предположить, что кинетика диффузии протекает достаточно медленно, так как значение pH значительно возрастает от первого цикла (pH 8,1–8,0) к пятому циклу (pH 10,9–11,2).

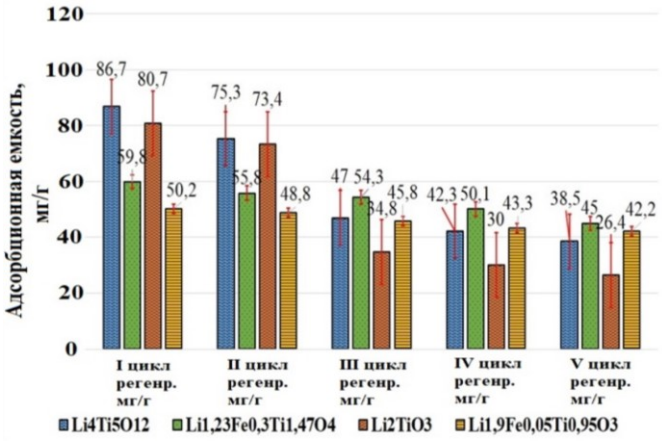


Рис. 1. Адсорбционная емкость в 5 циклах регенерации в образцах $Li_{1,33-x}Fe_{3x}Ti_{1,67-2x}O_4$ (x = 0,1) и $Li_{2-2x}Fe_xTi_{1-x}O_3$ (x = 0,05), допированных ионами Fe^{3+}

В первом цикле адсорбционного эксперимента для образца $Li_{1,33-x}Fe_{3x}Ti_{1,67-2x}O_4$ (x = 0,1) адсорбционная емкость составила 59,8 мг/г, во втором цикле кислотной регенерации значение адсорбционной емкости составило 55,8 мг/г и незначительно (до 7,5 %) снижалось до четвертого цикла (50,1 мг/г). В пятом цикле кислотной регенерации значение адсорбционной емкости составило 45,0 мг/г, что свидетельствует о возможности дальнейшего использования адсорбента в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов Li^+.

Для образца $Li_{2-2x}Fe_xTi_{1-x}O_3$ (x = 0,05) также сохраняются высокие значения адсорбционной емкости как в первом цикле кислотной регенерации (50,2 мг/г), так и в пятом цикле регенерации (42,4 мг/г). При этом общая потеря емкости в течение 5 циклов кислотной регенерации не превышает ~6 %. Для обоих образцов pH раствора после адсорбции ионов Li^+ сохраняется в пределах 8,0–8,2 в первом цикле и 9,3–9,4 в пятом цикле регенерации.

Адсорбционная емкость полученных образцов, допированных ионами Zr^{4+} оксидов состава $Li_{1,33}Zr_xTi_{1,67-x}O_4$ и $Li_2Zr_xTi_{1-x}O_3$, составляет 64,1 мг/г для образца $Li_{1,33}Zr_xTi_{1,67-x}O_4$ (x = 0,1) и q 50,0 мг/г для образца $Li_2Zr_xTi_{1-x}O_3$ (x = 0,02) соответственно. Введение ионов Zr^{4+} в образцы $Li_{1,33}Zr_xTi_{1,67-x}O_4$ и $Li_2Zr_xTi_{1-x}O_3$ расширяет межплоскостное расстояние (рис. 2).

Для установления эффективности адсорбентов в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов Li^+ образцов $Li_{1,33}Zr_xTi_{1,67-x}O_4$ (x = 0,1) и $Li_2Zr_xTi_{1-x}O_3$ (x = 0,02) проведен эксперимент по кислотной регенерации и определению адсорбционной емкости в пяти циклах. Так, образец $Li_{1,33}Zr_xTi_{1,67-x}O_4$ (x = 0,1) в первом и втором циклах имеет близкие значения — 64,1 и 62,9 мг/г. После 3–5 циклов адсорбции наблюдается потеря емкости в пределах 4–6 мг/г в каждом последующем цикле и значение адсорбционной емкости снижается до 57,6–47,9 мг/г. Для образца $Li_2Zr_xTi_{1-x}O_3$ (x = 0,02) в первом цикле кислотной регенерации значение адсорбционной емкости составило 50,0 мг/г. При этом существенное снижение потери емкости до 44,1 мг/г наблюдается уже во втором цикле. В последующих 3–5 циклах снижение адсорбционной емкости незначительное и находится в диапазоне 43,5–38,4 мг/г. Для обоих образцов pH раствора после адсорбции ионов Li^+ сохраняется в пределах 8,0–8,3 в первом цикле и 9,0–9,3 в пятом цикле регенерации.

Степень выщелачивания Ti^{4+} и Zr^{4+} находится в низких пределах, что подтверждается данными рентгенофазового анализа, процентное содержание для образца $Li_{1,33}Zr_{0,1}Ti_{1,57}O_4$ (0,23–1,12 % Ti^{4+}; 0,12–1,51 % Zr^{4+}), для образца $Li_2Zr_{0,02}Ti_{0,98}O_3$ (0,17–1,7 % Ti^{4+}; 0,49–1,74 % Zr^{4+}) соответственно. Ионы Zr^{4+} обладают большим радиусом и высокой степенью окисления, что способствует укреплению кристаллической решетки Li_2TiO_3. Это делает структуру менее подвижной и более устойчивой к деградации при циклическом захвате и высвобождении литиевых ионов.

Адсорбционная емкость полученных образцов, допированных ионами Mg^{2+} оксидов состава $Li_{1,33}Mg_xTi_{1,67-x}O_4$ и $Li_2Mg_xTi_{1-x}O_3$, составляет 31,7 мг/г для образца $Li_{1,33}Mg_xTi_{1,67-x}O_4$ (x = 0,25), и q 65,2 мг/г для образца $Li_2Zr_xTi_{1-x}O_3$ (x = 0,02) соответственно (рис. 3).

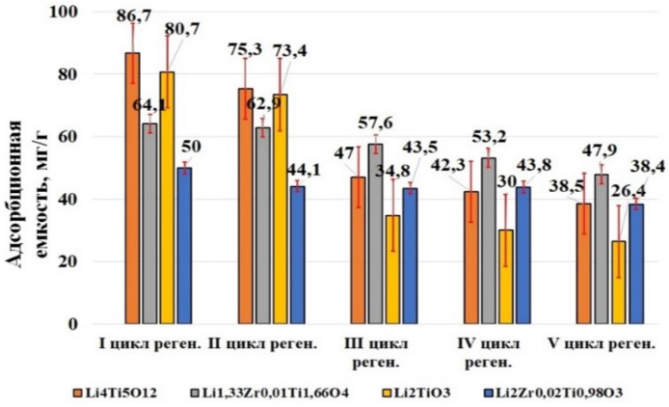


Рис. 2. Адсорбционная емкость в 5 циклах регенерации в образцах $Li_{1,33}Zr_xTi_{1,67-x}O_4$ (x = 0,1) и $Li_2Zr_xTi_{1-x}O_3$ (x 0,02), допированных ионами Zr^{4+}

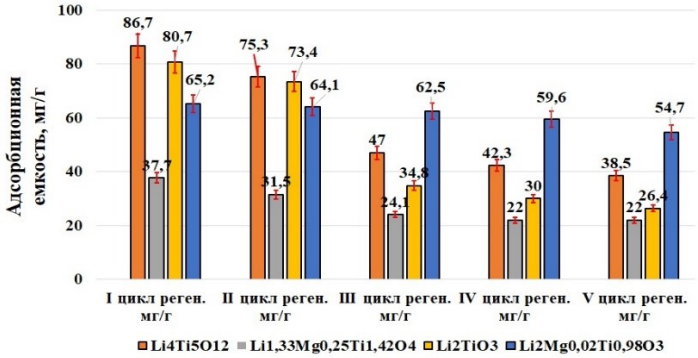


Рис. 3. Адсорбционная емкость в 5 циклах регенерации в образцах $Li_{1,33}Mg_xTi_{1,67-x}O_4$ (x = 0,25) и $Li_2Mg_xTi_{1-x}O_3$ (x = 0,02), допированных ионами Mg^{2+}

С целью установления эффективности участия в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов лития был проведен эксперимент по кислотной регенерации (см. рис. 3). Показано, что образец $Li_{1,33}Mg_xTi_{1,67-x}O_4$ (x = 0,25) в первом цикле кислотной регенерации имел значение адсорбционной емкости 31,7 мг/г. К третьему циклу — 24,1 мг/г, а к пятому — 22,0 мг/г. Стоит отметить, что значение адсорбционной емкости на четвертом и пятом циклах не изменялось, оставаясь на одном уровне.

Полученные данные, вероятно, связаны с механизмом вставки ионов: $Li_4Ti_5O_{12}$ — это «анодный» материал с «загруженной» структурой, способной к интеркаляции ионов Li^+ без существенных изменений в кристаллической решетке. В случае Mg^{2+} из-за его большего заряда (+2) и меньшей подвижности вставка ионизированных молекул в структуру затруднена. Это ограничивает возможность увеличения емкости за счет дополнительной интеркаляции.

Показано, что образец $Li_2Mg_xTi_{1-x}O_3$ (x = 0,02) в первом цикле кислотной регенерации имел значение адсорбционной емкости 65,2 мг/г. К третьему циклу — 62,5,1 мг/г, а к пятому — 54,7 мг/г. При этом в первых трех циклах наблюдалось плавное снижение емкости (65,2–64,1–62,5 мг/г). Однако к пятому циклу потери емкости составили до 7 мг/г. Общие значения потери емкости не превышают ~15 %. Ионы Mg^{2+} могут взаимодействовать с поверхностью и внутренней структурой Li_2TiO_3, вызывая изменение его кристаллической решетки или создавая дополнительные активные центры для адсорбции. Это увеличивает площадь активных участков, доступных для захвата ионов Li^+.

Установлено, что для образца $Li_{1,33}Mg_xTi_{1,67-x}O_4$ (x = 0,25) степень выщелачивая металлов в 5 циклах от 0,06 до 0,68 % для Ti^{4+} и от 0,34 до 0,47 % для Mg^{2+}. Для образца $Li_2Mg_xTi_{1-x}O_3$ (x = 0,02) после 5 циклов кислотной регенерации степень выщелачивания постепенно возрастает и составляет

от 0,11 до 0,75 % для Ti^{4+} и от 0,34 до 0,47 % для Mg^{2+}. Ионы Mg^{2+} склонны образовывать более устойчивые координационные комплексы с кислородом, что дополнительно усложняет его выщелачивание из структуры после допирования.

Выводы

С использованием твердофазного метода получены допированные ионами Fe^{3+}, Zr^{4+}, Mg^{2+} оксиды $Li_4Ti_5O_{12}$ и Li_2TiO_3. Показано, что в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов лития оксиды, допированные ионами Fe^{3+}, имеют адсорбционную емкость 59,8–45,0 и 50,2–42,2 мг/г, допированные ионами Zr^{4+} — 64,1–47,9 и 50,0–38,4 мг/г, допированные ионами Mg^{2+} — 31,7–22,0 и 65,2–51,7 мг/г соответственно. Полученные оксиды $Li_4Ti_5O_{12}$ и Li_2TiO_3, допированные ионами Fe^{3+}, Zr^{4+}, Mg^{2+}, по сорбционной емкости находятся на уровне мировых аналогов при извлечении ионов Li^+ из природных и техногенных рассолов.

Список источников

1. Nyarangi C., Nunna R.-T., Abu-Zahra N., Baig N. Optimizing the synthesis process for Lithium-Ion sieve adsorbents: Effect ofcalcination temperature and heating rate on reaction efficiency and performance // Mat. & Desg. 2023. V. 235. ID 112417.
2. Wu Q., Ding Zh., Wang C., Chen Z., Sui K., Liu Y., Qi P. Hollow laminar $Li_4Ti_5O_{12}$ nanofibers with polycrystalline property facilitate super-high and ultrafast extraction of lithium ions // Chem. Eng. Jourl. 2024. V. 498. ID 155531.
3. Mandal D., Jadeja M. C., Ghuge N. S., Sen D., Mazumder S. Effect of excess lithium on sintering behaviour of lithium-titanate pebbles: Modifications of microstructure and pore morphology // Fus. Eng. and Desg. 2016. V. 112. P. 520–526.
4. Chen Q., Chen Zh., Li H., Ni B.-J. Advanced lithium ion-sieves for sustainable lithium recovery from brines // Sust. Horiz. 2024. V. 9. ID 100093.
5. Wang H., Ouyang K., Yu Z., Ma J., Guo H., Shi Y., Qi J., Shi J., Yang M., Gong Y., Chen R., Liu W., Hai W., Wang H., Lu T. Fabrication and conductivity of zirconium doped Li_2TiO_3 tritium breeder // Jour. of Nucl. Mat. 2024. V. 589. ID 154838.

References

1. Nyarangi C., Nunna R.-T., Abu-Zahra N., Baig N. Optimizing the synthesis process for Lithium-Ion sieve adsorbents: Effect ofcalcination temperature and heating rate on reaction efficiency and performance. *Mat. & Desg.*, 2023, vol. 235, article ID 112417.
2. Wu Q., Ding Zh., Wang C., Chen Z., Sui K., Liu Y., Qi P. Hollow laminar $Li_4Ti_5O_{12}$ nanofibers with polycrystalline property facilitate super-high and ultrafast extraction of lithium ions. *Chem. Eng. Jourl.*, 2024, vol. 498, article ID 155531.
3. Mandal D., Jadeja M. C., Ghuge N. S., Sen D., Mazumder S. Effect of excess lithium on sintering behaviour of lithium-titanate pebbles: Modifications of microstructure and pore morphology. *Fus. Eng. and Desg.*, 2016, vol. 112, pp. 520–526.
4. Chen Q., Chen Zh., Li H., Ni B.-J. Advanced lithium ion-sieves for sustainable lithium recovery from brines. *Sust. Horiz.*, 2024, vol. 9, article ID 100093.
5. Wang H., Ouyang K., Yu Z., Ma J., Guo H., Shi Y., Qi J., Shi J., Yang M., Gong Y., Chen R., Liu W., Hai W., Wang H., Lu T. Fabrication and conductivity of zirconium doped Li_2TiO_3 tritium breeder. *Jour. of Nucl. Mat.*, 2024, vol. 589, article ID 154838.

Информация об авторах

А. И. Иванец — член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник;
Е. С. Бичева — научный сотрудник.

Information about the authors

A. I. Ivanets — Corresponding member NAS Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Leading Researcher.
E. S. Bicheva — Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.06.2025; одобрена после рецензирования 21.07.2025; принята к публикации 04.08.2025.
The article was submitted 30.06.2025; approved after reviewing 21.07.2025; accepted for publication 04.08.2025.

Научная статья
УДК 543.54; 544.72
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.006

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ИОНАМИ Na^+ НА СТРУКТУРНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ОКСИДОВ $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Андрей Иванович Иванец[1], Дарья Витальевна Разумовская[2]
[1, 2]Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
[1]andreiivanets@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-3053-317X
[2]d.pecheoncka2013@yandex.by, https://orcid.org/0009-0007-8799-822X

Аннотация

В данной работе изучены образцы состава $Na_xLi_{(1,33-x)}Mn_{1,67}O_4$ $0 \le x < 0,2$. Методом РФА установлено, что допирование ионами Na^+ в диапазоне (x = 0,0–0,2) не приводит к разрушению кристаллической структуры, но стоит отметить появление примесной фазы $Na_2Mn_3O_7$ для образца x = 0,2. Выявлено уменьшение параметра *a* от 8,20 (x = 0,0) до 8,06 (x = 0,1) *A*°, затем увеличение до 8,19 (x = 0,2) *A*°, размер кристаллитов значительно не уменьшается от 36,5 (x = 0,0) до 26,5 (x = 0,2) нм. Показано, что устойчивость Na-допированных образцов в диапазоне x = 0,01–0,2 сохраняется в течение двух циклов адсорбции-десорбции ионов Li^+. Наибольшую устойчивость показал образец $Na_{0,06}Li_{1,27}Mn_{1,67}O_4$ в течение четырех циклов. Установлено, что Na-допированные образцы характеризуются высоким выщелачиванием натрия — до 20 %.

Ключевые слова:

допирование, ионы натрия, замещение, стабильность

Для цитирования:

Иванец А. И., Разумовская Д. В. Влияние допирования ионами Na^+ на структурную стабильность оксидов $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$ со структурой шпинели // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 42–45. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.006.

Original article

EFFECT OF DOPING WITH Na^+ IONS ON STUBILITY STRUCTURE $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ OXIDES WITH SPINEL STRUCTURE

Andrei I. Ivanets[1], Darya V. Razumovskaya[2]
[1, 2]Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS Belarus, Minsk, Belarus
[1]andreiivanets@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-3053-317X
[2]d.pecheoncka2013@yandex.by, https://orcid.org/0009-0007-8799-822X

Abstract

In this work, samples of the composition $Na_xLi_{(1.33-x)}Mn_{1.67}O_4$ $0 \le x < 0.2$ were studied. The XRD established that doping with Na+ ions in the range (x = 0.0–0.2) does not lead to the destruction of the crystal structure. However, it is worth noting the appearance of the impurity phase $Na_2Mn_3O_7$ for the sample x = 0.2. A decrease in the parameter a from 8.20 (x = 0.0) to 8.06 (x = 0.1) A° was revealed, and then it increased to 8.19 (x = 0.2) A°; the crystallite size did not decrease significantly (from 36.5 (x = 0.0) to 26.5 (x = 0.2) nm). It is shown that the stability of Na-doped samples in the range x = 0.01–0.2 is maintained during two adsorption-desorption cycles of Li + ions. The $Na_{0.06}Li_{1.27}Mn_{1.67}O_4$ sample showed the greatest stability over four cycles. It was found that Na-doped samples are characterized by high sodium leaching, namely, up to 20 %.

Keywords:

doping, sodium ions, substitution, stability

For citation:

Ivanets A. I., Razumovskaya D. V. Effect of doping with Na^+ ions on stubility structure $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ oxides with spinel structure // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 42–45. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.006.

Введение

Использование Li-Mn шпинелей для получения лития из морской воды и пресных гидротермальных источников является актуальным вопросом. Основной недостаток — нестабильность кристаллической структуры Li-Mn шпинелей в циклах адсорбции-десорбции ионов Li^+ вследствие проявления эффекта

Яна — Теллера. Исследователи допировали структуру Li-Mn шпинелей различными ионами металлов Mg^{2+} [1], Al^{3+} [2], Fe^{3+} [3], Na^{+} [4] и неметаллов F^{-} [5], S^{2-} [6]. Тем не менее четкого определения выбора допанта и диапазона допирования в настоящее время нет. Поэтому в данной статье рассматривается возможность увеличения структурной стабильности с помощью допирования ионами Na^{+}.

При допировании ионы Na^{+} в основном замещают Li^{+} в позициях *16d*, что оказывает незначительное влияние на эффект ионного обмена между Li и H, но может в значительной степени улучшить стабильность структуры шпинели благодаря более прочным связям Na-O по сравнению со связями Li-O. Также плотность заряда *16d*-участков постепенно уменьшается с увеличением степени допирования, которое способствует увеличению среднего валентного состояния Mn, тем самым уменьшая эффект Яна — Теллера. В то же время ионы Na^{+} могут заменить поверхностный Li^{+} из-за более низкой энергии образования. F. Qian и др. допировали ионами Na^{+} структуру $Li_{1,6}Mn_{1,6}O_4$ в диапазоне x = 2–15 %. Образец Na-2 % показал сорбционную емкость 33,9 мг/г по сравнению с недопированным образцом 33,5 мг/г и снижение растворения марганца с 5 до 4,4 %. После шести циклов образец Na-2 % сохранил свою структуру на 87 % [6].

Цель работы — изучение влияния допирования ионами Na^{+} шпинелей состава $Na_xLi_{(1,33-x)}Mn_{1,67}O_4$ при $0 \leq x < 0,2$ на стабильность кристаллической структуры и адсорбционные свойства.

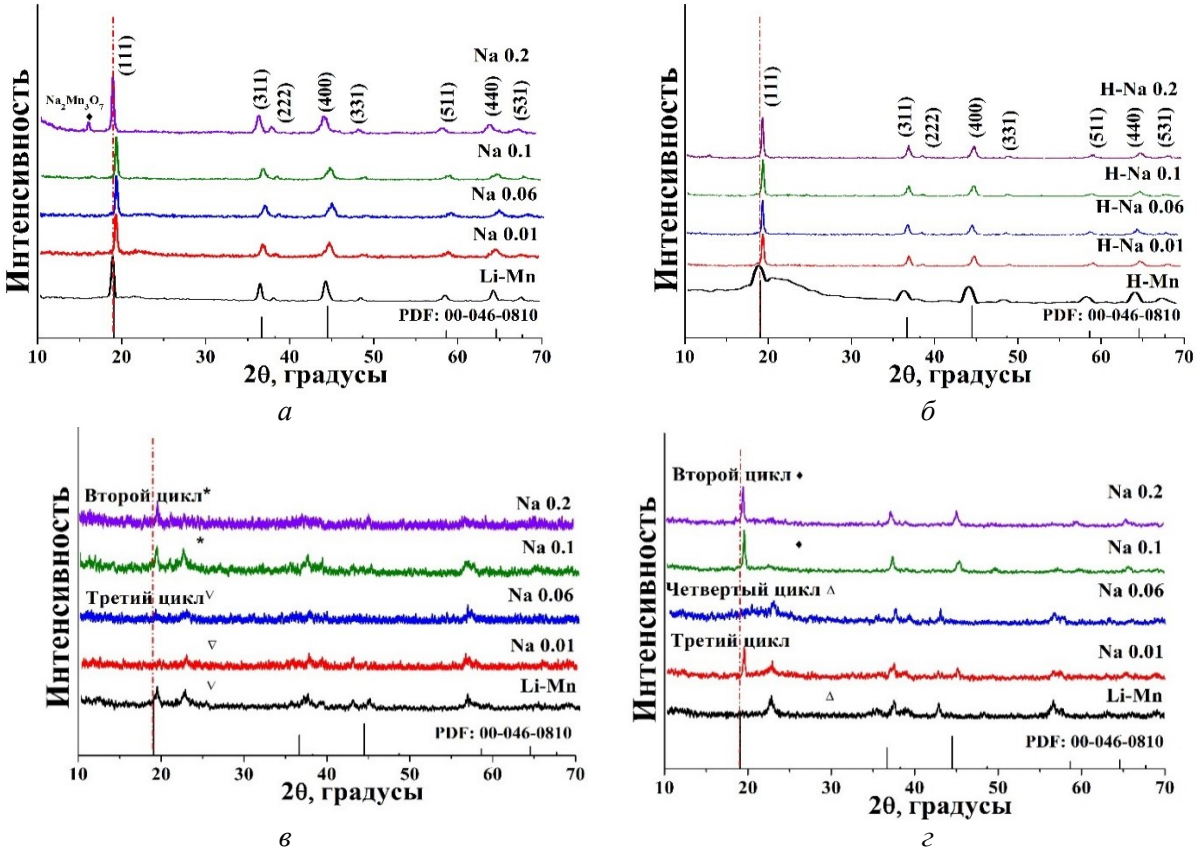
Результаты

Образцы шпинелей $Na_xLi_{(1,33-x)}Mn_{1,67}O_4$ получали золь-гель методом. Для синтеза использовали водные растворы солей CH_3COOLi, $(CH_3COO)_2Mn$, CH_3COONa, которые смешивали в заданном соотношении для получения оксидов состава $Na_xLi_{(1,33-x)}Mn_{1,67}O_4$ (x = 0,0–0,2). Далее вносили навеску лимонной кислоты в расчете 2 моль на 0,05 моль (Mn^{2+} + Na^{+}). Полученный раствор упаривали при 90 °C до образования густого геля, который высушивали в течение 5 ч при 140 °C, затем полученный порошок прокаливали в лабораторной печи на воздухе при 500 °C. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Advance D8 (Bruker, Германия) с CuK_{α}-излучением в интервале 2Θ 10–70°. Для проведения эксперимента по адсорбции ионов Li^{+} получали H-формы образцов. Перевод оксидных образцов (1,0 г) в H-формы осуществляли в 0,1 М растворе HCl (80,6 мл) при температуре 25 °C и времени контакта 24 ч. Полученные H-формы адсорбентов промывали дистиллированной водой до нейтрального pH. Навеску адсорбента массой 40 мг помещали в аликвоту 10,0 мл модельного раствора LiCl с концентрацией ионов Li^{+} 1,0 г/л. Время контакта составляло 24 ч, температура растворов при адсорбции составляла 50 °C. Концентрацию ионов Li^{+}, Mn и Na^{+} в водных растворах определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой IRIS Intrepid II XDL (ThermoScientific, США).

Данные РФА (рис., *а*) показывают, что допирование ионами Na^{+} в диапазоне (x = 0,0–0,2) не приводит к разрушению кристаллической структуры, но стоит отметить появление примесной фазы $Na_2Mn_3O_7$ для образца x = 0,2. Также происходит изменение параметров кристаллической структуры. Параметр *a* уменьшается от 8,20 (x = 0,0) до 8,06 (x = 0,1) *A*°, затем увеличивается до 8,19 (x = 0,2) *A*°, так же изменяется объем ячейки. Размер кристаллитов значительно не уменьшается от 36,5 (x = 0,0) до 26,5 (x = 0,2) нм.

После первого перевода в H-форму полученные образцы сохраняют кристаллическую структуру (см. рис., *б*) за исключением недопированного образца. Также стоит отметить отсутствие примесной фазы $Na_2Mn_3O_7$ для образца x = 0,2. Выщелачивание Mn для недопированного образца составляет 6,0 %, для допированных образцов выщелачивание Mn изменяется (x = 0,01–0,2) от 3,1 до 1,6 %. Выщелачивание Na составляет до 40 %. В первом цикле сорбции образцы показали невысокую сорбционную емкость до 8,2 мг/г. После второго цикла кислотной обработки выщелачивание Mn увеличивается в диапазоне x = 0,01–0,2 от 4,2 до 5,4 %, для недопированного образца выщелачивание Mn составило 5 %. Выщелачивание Na по сравнению с первым циклом уменьшилось до 26,3 %. По данным РФА (см. рис., *г*) H-формы образцов Na 0.1 и Na 0.2 на втором цикле имеют еще четкие пики, но после второй сорбции (см. рис., *в*) пики образца Na 0.2 потеряли свою интенсивность, также на РФА образца Na 0.1 появляются примесные пики и снижается их интенсивность. Поэтому

в дальнейшем сорбционном эксперименте данные образцы не использовались. Сорбционная емкость во втором цикле составила для недопированного образца 12,1 мг/г, для допированных образцов сорбционная емкость изменялась в диапазоне x = 0,01–0,2 от 13,1 до 15,9 мг/г. Образец Na 0.06 показал самую высокую емкость — 21 мг/г.



РФА образцов состава $Na_xLi_{(1,33-x)}Mn_{1,67}O_4$ (x = 0,0–0,2) (*а*), образцов после первого перевода в Н-форму (*б*), образцов после сорбции в циклах (*в*), образцов после перевода в Н-форму в циклах (*г*)

Для образцов Na 0.01 и Na 0.06 в третьем цикле кислотной обработки выщелачивание Mn составило 5,0 и 3,1 % соответственно. Для недопированного образца выщелачивание Mn составило 4,9 %. Стоит отметить, что выщелачивание Mn для допированных образцов практически сравнялось с недопированным образцом. Выщелачивание Na для образцов Na 0.01 и Na 0.06 составило 23,2 и 3,4 %. На РФА наблюдается снижение интенсивности пиков, а также смещение пиков вправо по сравнению с эталонным образцом. Сорбционная емкость в третьем цикле снизилась по сравнению с третьим циклом. Для образцов Na 0.01 и Na 0.06 она составила 8,9 и 6,4 мг/г соответственно, для недопированного образца — 7,1 мг/г. После третьего цикла сорбции стабильность образца Na 0.01 снизилась. В четвертом цикле кислотной обработки выщелачивание Mn для образца Na 0.06 составило 3,0 %, для недопированного образца — 2,6%. Выщелачивание Na составило 2,3 %.

Выводы

В данной работе получены образцы состава $Na_xLi_{(1,33-x)}Mn_{1,67}O_4$ (x = 0,0–0,2). Образцы имеют четко выраженные интенсивные пики без примесных фаз, кроме образца $Na_{0,2}Li_{1,13}Mn_{1,67}O_4$. После первого цикла кислотной обработки кристаллическая структура образцов сохранилась, деформировалась структура недопированного образца. Также первый цикл перевода характеризуется высоким

выщелачиванием Na — до 40 %. Дальнейшие циклы регенерации показали, что образцы Na 0.1 и Na 0.2 не выдержали двух циклов. Структура образца Na 0.06 не выдержала третьего цикла сорбции. Также стоит отметить, что с увеличением количества циклов регенерации выщелачивание Mn для допированных образцов увеличилось до 3,0 % (x = 0,06), по сравнению с недопированным образцом 2,6 %. Таким образом, допирование $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$ ионами Na^+ стабилизирует кристаллическую структуру только для начальных циклов адсорбции-десорбции ионов Li^+, последующие циклы допированные образцы не выдерживают.

Список источников

1. Wang Y., Luo Sh., Li P., Zhang H., Yan Sh., Li H., Tian Y., Teng F., Wang Q., He A., Zhuge F. Preparation and performance of Mg-doped spinel-structured $LiMn_2O_4$ cathode materials // Mater. Today Commun. 2022. V. 33. 104931.
2. Chen S., Liao Z., Kang J., Zhang Y., Zhi S., Cai X., Yang W., Zou H., Yang W. Enhanced cyclic performance of O_2-type Mn-based layered oxide via Al doping for lithium-ion battery // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. V. 261. P. 29–34.
3. Gao J., Du Z., Zhao Q., Guo Y., Cheng F. Enhanced Li^+ adsorption by magnetically recyclable iron-doped lithium manganese oxide ion-sieve: Synthesis, characterization, adsorption kinetics and isotherm // J. Mater. Res. Technol. 2021. V. 13. P. 228–240.
4. Fang T., Zhu Y., Hua J., Chu H., Qiu S., Zou Y., Xiang C., Xu F., Sun L. Enhanced electrochemical properties of sodium-doped lithium-rich manganese-based cathode materials // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. 2021. V. 52. P. 51–59.
5. Zhang G., Zhang J., Zeng J., Sun Y., Shen Y., Li X., Ren X., Hai Ch., Zhou Y., Tang W. Improved structural stability and adsorption capacity of adsorbent material $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ via facile surface fluorination // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. V. 629. 127465.
6. Qian F., Zhao B., Guo M., Qian Zh., Wu Zh., Liu Zh. Trace doping by fluoride and sulfur to enhance adsorption capacity of manganese oxides for lithium recovery // Materials and Design. 2020. V. 194. 108867.

References

1. Wang Y., Luo Sh., Li P., Zhang H., Yan Sh., Li H., Tian Y., Teng F., Wang Q., He A., Zhuge F. Preparation and performance of Mg-doped spinel-structured $LiMn_2O_4$ cathode materials. *Mater. Today Commun*., 2022, vol. 33, 104931.
2. Chen S., Liao Z., Kang J., Zhang Y., Zhi S., Cai X., Yang W., Zou H., Yang W. Enhanced cyclic performance of O_2-type Mn-based layered oxide via Al doping for lithium-ion battery. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, vol. 261, pp. 29–34.
3. Gao J., Du Z., Zhao Q., Guo Y., Cheng F. Enhanced Li^+ adsorption by magnetically recyclable iron-doped lithium manganese oxide ion-sieve: Synthesis, characterization, adsorption kinetics and isotherm. *J. Mater. Res. Technol*., 2021, vol. 13, pp. 228–240.
4. Fang T., Zhu Y., Hua J., Chu H., Qiu S., Zou Y., Xiang C., Xu F., Sun L. Enhanced electrochemical properties of sodium-doped lithium-rich manganese-based cathode materials. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2021, vol. 52, pp. 51–59.
5. Zhang G., Zhang J., Zeng J., Sun Y., Shen Y., Li X., Ren X., Hai Ch., Zhou Y., Tang W. Improved structural stability and adsorption capacity of adsorbent material $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ via facile surface fluorination. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* 2021, vol. 629, 127465.
6. Qian F., Zhao B., Guo M., Qian Zh., Wu Zh., Liu Zh. Trace doping by fluoride and sulfur to enhance adsorption capacity of manganese oxides for lithium recovery. *Materials and Design*, 2020, vol. 194, 108867.

Информация об авторах

А. И. Иванец — член-корреспондент, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник;
Д. В. Разумовская — аспирант, младший научный сотрудник.

Information about the authors

A. I. Ivanets — Corresponding Member, DSc (Chemistry), Professor, Leading Researcher;
D. V. Razumovskaya — Postgraduate Student, Research Assistant.

Статья поступила в редакцию 30.06.2025; одобрена после рецензирования 21.07.2025; принята к публикации 04.08.2025.
The article was submitted 30.06.2025; approved after reviewing 21.07.2025; accepted for publication 04.08.2025.

Научная статья
УДК 666.792.32
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.007

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ АЛМАЗ — КАРБИД КРЕМНИЯ

Антон Николаевич Беляков[1], Михаил Александрович Марков[2]
[1, 2]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» — Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей», Санкт-Петербург, Россия
[1]anton_belyakov_n@mail.ru, http://orcid.org/0000-0002-7849-7315
[2]barca0688@mail.ru, http://orcid.org/0000-0002-3196-7535

Аннотация

Представлены результаты испытаний пулестойкости композиционного материала «алмаз — карбид кремния», синтезированного методом реакционного спекания. Экспериментальные бронепанели, собранные из мозаики керамических плит на подложке из сверхмолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), тестировались на соответствие классам защиты Бр4 и Бр5. Испытания включали обстрел бронебойными патронами калибров 7,62 × 54 мм (57-Н-323С), 5,45 × 39 мм (7Н24, 7Н39) и снайперскими 7,62 × 54 мм (7Н13, 7-БЗ-3). Результаты подтвердили, что для класса Бр4 достаточно плит толщиной 6 мм (поверхностная плотность 29,9 кг/м²), что недостижимо для традиционных керамик, а для класса Бр5 плиты 8 мм обеспечивают полную защиту от винтовочных патронов СВД, включая бронебойно-зажигательные.

Ключевые слова:

керамика, алмаз, карбид кремния, корунд, углерод, реакционное спекание, кремний, броневые материалы, пулестойкость

Благодарности:

статья выполнена при поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 21-73-30019-П).

Финансирование:

грант Российского научного фонда (Соглашение № 21-73-30019-П).

Для цитирования:

Беляков А. Н., Марков М. А. Перспективный композиционный материал алмаз — карбид кремния // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 46–50. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.007.

Original article

ADVANCED COMPOSITE MATERIAL DIAMOND-SILICON CARBIDE

Anton N. Belyakov[1], Mikhail A. Markov[2]
[1, 2]NRC "Kurchatov Institute"—CRISM "Prometey", Saint Petersburg, Russia
[1]anton_belyakov_n@mail.ru, http://orcid.org/0000-0002-7849-7315
[2]barca0688@mail.ru, http://orcid.org/0000-0002-3196-7535

Abstract

This study presents ballistic test results for a diamond-silicon carbide composite synthesized via reactive sintering. Experimental armor panels—comprising a mosaic of ceramic tiles bonded to an ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) backing—were evaluated against Russian GOST Br4 and Br5 protection standards. Testing involved impacts from armor-piercing rounds including 7,62×54 mm (57-N-323S), 5,45×39 mm (7N24, 7N39), and SVD sniper rifle cartridges (7N13, 7-BZ-3) in 7,62×54 mm. Results demonstrate that Br4 compliance is achieved with 6-mm-thick tiles (areal density: 29,9 kg/m²), a benchmark unattainable with conventional ceramics; Br5 protection against SVD rounds (including armor-piercing incendiary types) requires 8-mm tiles.

Keywords:

ceramics, diamond, silicon carbide, corundum, carbon, reaction sintering, silicon, armor materials, bullet resistance

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the Russian Science Foundation (Agreement No. 21-73-30019-P).

Funding:

Grant from the Russian Science Foundation (Agreement No. 21-73-30019-P).

For citation:

Belyakov A. N., Markov M. A. Advanced composite material diamond-silicon carbide // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 46–50. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.007.

Введение

Композиционные материалы на основе алмаза и карбида кремния, полученные методом реакционного спекания пористой алмазной заготовки жидким кремнием, представляют собой новое поколение технической керамики. Их уникальные свойства — сочетание рекордной твердости (50–75 ГПа), исключительной удельной жесткости (до $24{,}4 \cdot 10^6$ м), высокой теплопроводности (до 650 Вт/м К), превосходящей медь, и низкого температурного коэффициента линейного расширения ($1{,}9–2{,}3 \cdot 10^6$ $К^{-1}$) — открывают широкие перспективы в критически важных отраслях. Научной группой С. К. Гордеева (ЦНИИМ) подробно исследована технология реакционного спекания алмазокарбидокремниевого композиционного материала и зависимость структуры и свойств данного материала от его состава [1–7].

В авиационных и ракетных двигателях материал востребован для изготовления деталей, работающих в экстремальных условиях. Показано успешное применение в сопловых аппаратах газовых турбин, где лопатки из данного композита выдерживают высокотемпературные потоки до 1 500 °С при циклических тепловых нагрузках [8]. Исключительная износостойкость материала определяет его использование в узлах трения экстремальных условий. Коэффициент трения при работе в паре «композит-композит» составляет 0,025 в водной среде и 0,012 в масляной, при удельном износе менее 7 нм/км устойчивость к абразивному и эрозионному износу в 300 раз выше, чем у реакционно-спеченного карбида кремния [4; 9]. Это позволяет применять его в высоконагруженных парах трения авиационных двигателей, подшипниках специального назначения, соплах гидроабразивной резки и футеровках оборудования для обработки абразивных сред. Технология безусадочного спекания обеспечивает изготовление деталей сложной геометрии с точностью до 0,1 мм без последующей механической обработки.

Перспективы бронезащиты. Сочетание высокой скорости звука (до 15,6 км/с) и твердости обеспечивает рекордные значения стойкости к высокоскоростному ударному воздействию. Это уникальное сочетание свойств указывает на высокий потенциал для броневых применений. Комбинация сверхвысокой твердости алмазной фазы, прочной карбидокремниевой матрицы с транскристаллитным характером разрушения и низкой плотности создает предпосылки для эффективного поглощения кинетической энергии. Перспективны исследования многослойных бронеконструкций с наружным слоем из композита алмаз — карбид кремния. В последние годы научной группой под руководством академика РАН В. Я. Шевченко опубликованы исследования, посвященные теории разрушения композитов алмаз — карбид кремния при ударном воздействии, где описываются и оптимизируются уникальные броневые свойства таких композитов [10–15]. Таким образом, композиты *алмаз — карбид кремния* представляют стратегический материал для новых поколений аэрокосмической и оборонной техники, сочетающий беспрецедентные эксплуатационные характеристики с возможностью изготовления изделий сложной формы. Дальнейшие исследования данного материала должны быть направлены на оптимизацию состава для специфических задач бронезащиты.

Целью данной работы является анализ пулевой стойкости алмазного композита по классам защиты Бр4 и Бр5 в составе опытных броневых панелей.

Результаты

Важной особенностью проведения испытаний алмазных керамик на пулевую стойкость является технологический аспект сборки опытных броневых панелей. В нашем эксперименте броневая панель представляла собой склейку радиусных керамических плит 50 × 50 мм и их составляющих частей (всего 29 элементов) стык в стык на подложке из сверхмолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в оболочке из арамидной ткани, стянутой герметиком типа УГ-2. Фактически броневая панель представляет собой «сэндвич» из мозаики керамических плит.

При реализации испытаний на класс защиты Бр4 в рамках эксперимента рассмотрены различные варианты толщины керамических плит от 6 до 10 мм, а также различные варианты толщины подложек от 8 до 10 мм. Варьируемые параметры существенным образом влияют на вес конструкции, что следует принимать во внимание при анализе эксперимента, поверхностная плотность конструкций изменяется в диапазоне от 29,9 до 41,5 кг/м².

Для проведения опытных пулевых испытаний (на класс защиты Бр4) нами были выбраны следующие типы патронов, широко применяемых в военных операциях: 1) 57-Н-323С — винтовочный патрон с пулей со стальным сердечником, предназначен для поражения живой силы и небронированной техники, калибр 7,62 × 54 мм; 2) 7Н24 — патрон с бронебойной пулей для поражения живой силы (с индивидуальными средствами защиты), а также легкобронированных огневых средств. Состоит из стальной оболочки, покрытой томпаком, тупоконечного сердечника из твердого сплава ВК8 на основе карбида вольфрама и свинцовой рубашки, калибр 5,45 × 39 мм; 3) 7Н39 — по пробитию превосходит в 1,8 раза патрон 7Н24. Состоит из стальной оболочки, плакированной томпаком, твердосплавного сердечника и свинцовой рубашки. Сердечники такого типа изготавливают из вольфрамокобальтовых порошков, калибр 5,45 × 39 мм.

Испытания на пулестойкость по классу защиты Бр4 на дистанции 10 м (патрон 57-Н-323С) и 50 м (патроны 7Н24, 7Н39) для всех представленных выборок броневых панелей показали положительный результат, связанный с отсутствием сквозных отверстий в конструкции (непробитием). На некоторых образцах броневых панелей зафиксирована незначительная деформация подложки в зоне попадания снаряда без ее разрушения. Следует отметить, что высокие защитные свойства керамики *алмаз — карбид кремния* подтверждаются также при использовании наименьшей толщины броневой плиты 6 мм с минимальной поверхностной плотностью, что на сегодняшний день невозможно реализовать в известных броневых материалах, используемых в мировой практике. Данный факт говорит о больших перспективах развития материаловедческого направления, связанного с созданием керамик нового класса с повышенными броневыми свойствами.

При испытаниях в соответствии с классом защиты Бр5 в рамках эксперимента рассмотрено два варианта толщины керамических плит — 7,3 и 8 мм — при толщине подложки 10 мм. Соответственно, варьируемые параметры существенным образом влияют на вес конструкции, что следует принимать во внимание при анализе эксперимента, поверхностная плотность конструкций с увеличением толщины плиты возрастает от 34,3 до 36,7 кг/м².

Для проведения пулевых испытаний (на класс защиты Бр5) нами были выбраны следующие типы патронов снайперской винтовки Драгунова (СВД): 1) 7Н13 — винтовочный патрон повышенной пробиваемости, предназначен для поражения живых целей в средствах индивидуальной бронезащиты и легкобронированной техники, калибр 7,62×54 мм; 2) 7-БЗ-З — винтовочный патрон с бронебойно-зажигательной пулей, предназначен для поражения легкобронированных целей и обеспечивает зажжение легкого топлива после пробития брони, калибр 7,62×54 мм.

Испытания на пулевую стойкость по классу защиты Бр5 пятью выстрелами на дистанции 10 м для опытной броневой панели толщиной 7,3 мм завершились положительным результатом при использовании винтовочных патронов СВД бронебойно-зажигательных патронов, что определяется отсутствием сквозных отверстий в конструкции (непробитием) и деформацией подложки. Тем не менее при использовании патрона повышенной пробиваемости зафиксировано два пробития из пяти выстрелов. Следует отметить, что фрагменты пули при сквозном поражении застряли в теле броневой панели. При увеличении толщины керамических плит до 8 мм мы получили положительный результат по непробитию броневой панели для всех типов патронов. При этом фактическая масса такой конструкции возросла с 2,4 до 2,87 кг. Эффективная площадь защиты по керамической составляющей в настоящем эксперименте осталась неизменной и составила 6,45 дм^2. Класс защиты Бр5 обеспечивает наивысший уровень защиты, способный выдерживать выстрелы из снайперских винтовок и других энергетически мощных орудий. Исходя из данного факта и принимая во внимание малое расстояние до цели поражения, изложенные результаты испытаний говорят о больших перспективах развития материаловедческого направления, связанного с созданием керамического композита *алмаз — карбид кремния* с повышенными броневыми свойствами.

При оценке преимуществ керамического материала алмаз — карбид кремния следует также учитывать тот факт, что технология реакционного спекания обходится приблизительно в 5–7 раз дешевле технологии горячего прессования.

Выводы

Композиты *алмаз — карбид кремния* — стратегический материал для новых поколений аэрокосмической и оборонной техники, сочетающий беспрецедентные эксплуатационные характеристики с возможностью изготовления изделий сложной формы. В работе показаны функциональные преимущества керамических реакционно-спеченных материалов алмаз — карбид кремния для броневого применения, экспериментально определены их высокие броневые свойства: 1) по классу защиты Бр4 в составе опытных броневых панелей с различной толщиной керамических плит (6–10 мм), закрепленных на гибкой основе из сверхмолекулярного полиэтилена (8–10 мм). Результаты пулевых испытаний подтверждают качество бронеконструкций, включающих плитки из керамического материала алмаз — карбид кремния; 2) по классу защиты Бр5 в составе опытных броневых панелей с толщиной керамических плит 8 мм, закрепленных на гибкой основе из сверхмолекулярного полиэтилена толщиной 10 мм. Результаты пулевых испытаний положительные и подтверждаются отсутствием пробития опытных бронепанелей винтовочными патронами СВД, в том числе с применением бронебойно-зажигательных пуль.

Список источников

1. Ekstrom T., Gordeev S. New carbide composites with extraordinary properties // Proc. 2nd Int. Symp. on the science of engineering ceramics II. Osaka, 1998. P. 75–79.
2. SiC-Skeleton cemented diamond — novel engineering material with unique properties / S. Gordeev [et al.] // Ceramic Engineering and Science Proceedings. 2000. Vol. 21, no. 3. P. 753–760.
3. Гордеев С. К. Композиты алмаз — карбид кремния — новые сверхтвердые конструкционные материалы для машиностроения // Вопросы материаловедения. 2001. № 3 (27). С. 31–40.
4. Гордеев С. К. Алмазокарбидокремниевые композиционные материалы АКК «Скелетон» // Вопросы материаловедения. 2024. № 1 (117). С. 99–116.
5. Diamond — silicon carbide composite as a promising material for microelectronics and high-power electronics / S. K. Gordeev [et al.] // Radiophysics and Quantum Electronics. 2022. Vol. 65, no. 5–6. P. 434–441.
6. Гордеев С. К., Ежов А. Ю., Каримбаев Т. Д. Дисперсно-упрочнённые композиции «алмаз — карбид кремния» — новые материалы для машиностроения // Композиты и наноструктуры. 2015. Т. 7, № 2 (26). С. 61–71.
7. Каримбаев Т. Д., Мезенцев М. А., Мыктыбеков Б. Карбид кремния, дисперсно-армированный алмазными частицами АКК «Скелетон» для элементов высокотемпературных узлов // Композиты и наноструктуры. 2023. Т. 15, № 4. С. 273–283.
8. Материалы и технологии разработки АО «ЦНИИМ» для изделий авиационной и космической техники / О. П. Шаболдо [и др.] // Материалы V Всерос. науч.-техн. конф. «Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники». 2021. С. 8–22.
9. Wear of new type of diamond composites / P. Larsson [et al.] // Intern. J. Refractory Materials and Hard Metals. 1999. Vol. 7. P. 453–460.
10. New chemical technologies based on Turing reaction-diffusion processes / V. Y. Shevchenko [et al.] // Doklady Chemistry. 2021. Vol. 496, no. 2. P. 28–31.
11. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N., Ugolkov V. L. Physicochemical interaction processes in the carbon (diamond)-silicon system // Glass Physics and Chemistry. 2021. Vol. 47, no. 3. P. 197–208.
12. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N. Reaction-diffusion mechanism of synthesis in the diamond — silicon carbide system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. Vol. 66, no. 8. P. 1107–1114.
13. Determination of the mechanical characteristics of the Ideal ceramic (diamond — silicon carbide composite) / V. Y. Shevchenko [et al.] // Glass Physics and Chemistry. 2023. Vol. 49, no. 6. P. 539–543.
14. About the criteria for the choice of materials to protect against the mechanical dynamic loading / V. Y. Shevchenko [et al.] // Glass Physics and Chemistry. 2021. Vol. 47, no. 4. P. 281–288.
15. Bogdanov S. P., Dolgin A. S., Perevislov S. N. Effect of diamond phase dispersion on the properties of diamond-SiC-Si Composites // Ceramics. 2023. No. 6. P. 1632–1649.

References

1. Ekstrom T., Gordeev S. New carbide composites with extraordinary properties. *Proceedings of the 2nd Int. Symp. on the science of engineering ceramics II.* Osaka, 1998, pp. 75–79.

2. Gordeev S., Zhukov S., Danchukova L., Ekstrom T., Zheng J. SiC-Skeleton cemented diamond — novel engineering material with unique properties. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2000, Vol. 21, no. 3, pp. 753–760. (In Russ.).
3. Gordeev S. K. Kompozity almaz — karbid kremniya — novye sverhtverdye konstrukcionnye materialy dlya mashinostroeniya [Diamond – silicon carbide composites – new superhard structural materials for mechanical engineering]. *Voprosy materialovedeniya* [Material Science Issues], 2001, no. 3 (27), pp. 31–40. (In Russ.).
4. Gordeev S. K. Almazokarbidokremnievye kompozicionnye materialy AKK "Skeleton" [Diamond-silicon carbide composite materials AKK "Skeleton"]. *Voprosy materialovedeniya* [Material Science Issues], 2024, no. 1 (117), pp. 99–116. (In Russ.).
5. Gordeev S. K., Korchagina S. B., Zapevalov V. E., Parshin V. V., Serov E. A. Diamond — silicon carbide composite as a promising material for microelectronics and high-power electronics. *Radiophysics and Quantum Electronics*, 2022, Vol. 65, no. 5–6, pp. 434–441.
6. Gordeev S. K., Ezhov A. Yu., Karimbaev T. D. Dispersno-uprochnennye kompozicii "almaz — karbid kremniya" — novye materialy dlya mashinostroeniya [Dispersion-strengthened "diamond — silicon carbide" composites — new materials for mechanical engineering]. *Kompozity i nanostruktury* [Composites and Nanostructures], 2015, Vol. 7, no. 2 (26), pp. 61–71. (In Russ.).
7. Karimbaev T. D., Mezentsev M. A., Myktybekov B. Karbid kremniya, dispersno-armirovannyj almaznymi chasticami AKK "Skeleton" dlya elementov vysokotemperaturnyh uzlov [Silicon carbide dispersion-reinforced with diamond particles AKK "Skeleton" for elements of high-temperature units]. *Kompozity i nanostruktury* [Composites and Nanostructures], 2023, Vol. 15, no. 4, pp. 273–283. (In Russ.).
8. Shaboldo O. P., Gordeev S. K., Vikhman V. B., Trubin D. A. Materialy i tekhnologii razrabotki AO "CNIIM" dlya izdelij aviacionnoj i kosmicheskoj tekhniki [Materials and technologies developed by JSC TsNIM for products of aviation and space technology]. *Materialy V Vserossijskoj nauchno-tekhnicheskoj konferencii "Materialy i tekhnologii novogo pokoleniya dlya perspektivnyh izdelij aviacionnoj i kosmicheskoj tekhniki"* [Proceedings of the V All-Russian Scientific and Technical Conference "Materials and Technologies of New Generation for Promising Products of Aviation and Space Technology"], 2021, pp. 8–22. (In Russ.).
9. Larsson P., Axen N., Ekstrom T., Gordeev S., Hogmark S. Wear of new type of diamond composites. *International Journal of Refractory Materials and Hard Metals*, 1999, Vol. 7, pp. 453–460.
10. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N., Kovalchuk M. V., Oryshchenko A. S. New chemical technologies based on Turing reaction-diffusion processes. *Doklady Chemistry*, 2021, Vol. 496, no. 2, pp. 28–31.
11. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N., Ugolkov V. L. Physicochemical interaction processes in the carbon (diamond)-silicon system. *Glass Physics and Chemistry*, 2021, Vol. 496, no. 3, pp. 197–208.
12. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N. Reaction-diffusion mechanism of synthesis in the diamond —silicon carbide system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, Vol. 66, no. 8, pp. 1107–1114.
13. Shevchenko V. Y., Oryshchenko A. S., Belyakov A. N., Perevislov S. N. Determination of the mechanical characteristics of the Ideal ceramic (diamond–silicon carbide composite). *Glass Physics and Chemistry*, 2023, Vol. 49, no. 6, pp. 539–543.
14. Shevchenko V. Y., Perevislov S. N., Oryshchenko A. S., Sil'nikov M. V. About the criteria for the choice of materials to protect against the mechanical dynamic loading. *Glass Physics and Chemistry*, 2021, Vol. 47, no. 4, pp. 281–288.
15. Bogdanov S. P., Dolgin A. S., Perevislov S. N. Effect of diamond phase dispersion on the properties of diamond-SiC-Si Composites. *Ceramics*, 2023, no. 6, pp. 1632–1649.

Информация об авторах

А. Н. Беляков — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
М. А. Марков — доктор технических наук, начальник сектора.

Information about the authors

A. N. Belyakov — PhD (Engineering), Senior Researcher;
M. A. Markov — DSc (Engineering), Head of Sector.

Статья поступила в редакцию 03.06.2025; одобрена после рецензирования 24.06.2025; принята к публикации 08.07.2025.
The article was submitted 03.06.2025; approved after reviewing 24.06.2025; accepted for publication 08.07.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 51–55.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 51–55.

Научная статья
УДК 535.375.54
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.008

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГРАДИЕНТНОГО КРИСТАЛЛА $LiNbO_3:Er^{3+}$

Николай Васильевич Сидоров[1], Александр Юрьевич Пятышев[2], Александр Владимирович Скрабатун[3], Елена Валерьевна Строганова[4], Валерий Викторович Галуцкий[5]
[1]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[2, 3]Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, Россия
[4, 5]Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Аннотация

Приведены результаты исследования колебательных спектров градиентного кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ (конгруэнтный по основным компонентам, градиент Er^{3+} 0,55 ат %/см), выращенного методом Чохральского. Полученные данные сравнивались со спектрами $LiNbO_{3конг}$ (R = [Li] / [Nb] = 0,946) и $LiNbO_3:Er^{3+}$ (3,1 вес %), также выращенных методом Чохральского. Обнаружено, что в градиентном кристалле $LiNbO_3:Er^{3+}$ (конгруэнтный по основным компонентам, градиент Er^{3+} 0,55 ат %/см) интенсивность линий комбинационного рассеяния второго порядка существенно больше интенсивности фундаментальных колебаний, что обусловлено высокой микронеоднородностью градиентного кристалла. Установлено отсутствие спектра КР в геометрии рассеяния $z(xx,yy,xy)\bar{z}$, объяснения которому на данный момент не найдено. По спектрам ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^--групп установлено, что кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 (Me — Li^+, Nb^{5+}, вакантный октаэдр V, примесный ион) структуры градиентного кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ имеют форму, близкую к правильной. При этом величина R ≈ 1 и в структуре практически отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li}. Объемная концентрация OH^--групп в градиентном кристалле $LiNbO_3:Er^{3+}$ почти на порядок меньше, чем в образцах для сравнения.

Ключевые слова:
ниобат лития, градиент состава, легирование, эрбий, комбинационное рассеяние, инфракрасное поглощение

Благодарности:
статья выполнена при поддержке тем MEZ-2025-0055, НИОКТР 121072300166-7, а также РНФ (грант 19-79-30086-П). Н. В. Сидоров благодарит Минобрнауки (тема FMEZ-2025-0055). А. Ю. Пятышев благодарит РНФ (грант 19-79-30086-П). В. В. Галуцкий и Е. В. Строганова благодарят Минобрнауки (тема FZEN-2023-0006).

Финансирование:
тема MEZ-2025-0055, НИОКТР 121072300166-7, РНФ (грант 19-79-30086-П).

Для цитирования:
Колебательная спектроскопия градиентного кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ / Н. В. Сидоров и [др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 51–55. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.008.

Original article

VIBRATIONAL SPECTROSCOPY OF GRADIENT $LiNbO_3:Er^{3+}$ CRYSTAL

Nikolay V. Sidorov[1], Alexander Yu. Pyatyshev[2], Alexander V. Skrabatun[3], Elena V. Stroganova[4], Valeriy V. Galutskiy[5]
[1]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences" Science Centre of Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia
[2, 3]P. N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[4, 5]Kuban State University, Krasnodar, Russia

Abstract

The results of studying the vibrational spectra of the gradient $LiNbO_3:Er^{3+}$(congruent in the main components, the Er^{3+} gradient is 0.55 at%/cm) crystal grown by the Czochralski method are presented. The obtained data were compared with the spectra of $LiNbO_{3cong}$ (R = [Li]/[Nb] = 0.946) and the $LiNbO_3:Er^{3+}$(3.1 wt.%) crystals which were also grown by the Czochralski method. It was found that in a graded $LiNbO_3:Er^{3+}$ crystal (congruent in terms of its main components, with an Er^{3+} gradient of 0.55 at.%/cm), the intensity of second-order Raman scattering bonds significantly exceeds the intensity of fundamental vibrations. This is due to the high microscopic

inhomogeneity of the graded crystal. The absence of the Raman spectrum in the scattering geometry $z(xx, yy, xy)\bar{z}$ was established, an explanation for which has not been found at the moment. According to the IR absorption spectra in the region of stretching vibrations of the OH^--groups, it was found that the oxygen-octahedral clusters MeO_6 (Me–Li^+, Nb^{5+}, vacant octahedron V, impurity ion) of the structure of the gradient $LiNbO_3$:Er^{3+} crystal have a shape close to regular. In this case, the value of R ≈ 1, and point defects of Nb_{Li} are almost absent in the structure. The volume concentration of OH^--groups in the gradient $LiNbO_3$:Er^{3+} crystal is almost an order of magnitude less than in the samples for comparison.

Keywords:
lithium niobate, composition gradient, doping, erbium, Raman scattering, infrared absorption

Acknowledgements:
The article was supported by the topics MEZ-2025-0055, R & D 121072300166-7, and the Russian Science Foundation (grant 19-79-30086-P). N. V. Sidorov thanks the Ministry of Education and Science (topic FMEZ-2025-0055). A. Yu. Pyatyshev thanks the Russian Science Foundation (grant 19-79-30086-P). V. V. Galutskiy and E. V. Stroganova thank the Ministry of Education and Science (topic FZEN-2023-0006).

Funding:
The topics MEZ-2025-0055, R&D 121072300166-7, Russian Science Foundation (grant 19-79-30086-P).

For citation:
Vibrational spectroscopy of gradient $LiNbO_3$:Er^{3+} crystal / N. V. Sidorov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 51–55. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.008.

Нелинейно-оптический монокристалл ниобата лития ($LiNbO_3$) обладает рядом уникальных свойств, что обеспечивает его широкое применение [1; 2]. При этом для изготовления функциональных элементов в промышленности в основном используются композиционно однородные монокристаллы $LiNbO_3$ конгруэнтного состава (R = [Li] / [Nb] = 0,946), как номинально чистые, так и легированные.

В последние годы в материаловедении интенсивно развивается направление, связанное с созданием структур с изменяющимися по объему физическими характеристиками [3; 4]. Направленные изменения физических характеристик в материале задаются пространственным изменением состава материала. Такие материалы получили название «градиентные».

Легирование редкоземельными элементами позволяет значительно расширить возможности практического применения градиентных материалов на основе $LiNbO_3$ [5; 6]. В частности, ион Er^{3+} является весьма эффективным излучателем в видимой и ИК-областях спектра [7; 8]. Кристаллы $LiNbO_3$:Er^{3+} удачно сочетают превосходные нелинейно-оптические свойства матрицы номинально чистого $LiNbO_3$ и лазерные характеристики иона Er^{3+}. Градиент состава в кристалле $LiNbO_3$:Er^{3+} позволяет компенсировать температурные искажения при нелинейно-оптическом преобразовании и создать оптимальные условия для генерации и преобразования лазерного излучения [5].

При выращивании градиентных кристаллов $LiNbO_3$ градиент состава реализуется в сильно неравновесных условиях в соответствии с инконгруэнтным плавлением кристалла [9; 10]. Казалось бы, что полученные в таких условиях градиентные кристаллы $LiNbO_3$ должны характеризоваться повышенным содержанием различного вида точечных и пространственных дефектов. Однако есть основания полагать, что это не всегда так. Особенности определенных химически активных комплексов в расплаве [10], определяющие особенности локализации в кислородно-октаэдрических кластерах MeO_6 (Me — Li^+, Nb^{5+}, вакантный октаэдр V, примесный ион) кристалла $LiNbO_3$ основных (Li^+, Nb^{5+}) и легирующих ионов [7; 9] (а также атомов водорода, связанных с атомами кислорода водородной связью [11–13]), при определенных условиях могут привести к более совершенной кристаллической структуре как легированных композиционно-неоднородных кристаллов, так и градиентных кристаллов $LiNbO_3$.

Основными дефектами структуры, оказывающими значительное влияние на физические характеристики кристалла $LiNbO_3$, являются точечные дефекты в виде основных катионов (Li^+, Nb^{5+}), расположенных в кислородных октаэдрах O_6 не в своих позициях, и катионов примесных металлов, а также микровключения примесных фаз других ниобатов лития, кластерные дефекты и комплексные дефекты, обусловленные наличием в структуре OH^--групп [8; 11; 12]. Методы колебательной спектроскопии (комбинационное рассеяние (КР) и ИК-поглощение) являются эффективными методами исследования влияния этих дефектов на структуру кристаллов.

В данной работе приведены результаты исследований полных спектров КР и ИК-поглощения градиентного кристалла $LiNbO_3$:Er^{3+}(конгруэнтного состава по основным компонентам, градиент Er^{3+} 0,55 ат %/см).

Для выращивания градиентного кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ использовался метод Чохральского с жидкостной подпиткой (метод двойного тигля). Для приготовления шихты использовались оксиды ниобия (чистота 99,97 %), эрбия (чистота 99,99 %) и карбонат лития (чистота 99,3 %), взятые в необходимых массовых соотношениях для получения $LiNbO_3$ [5]. Шихта таблетировалась при давлении 60–120 атмосфер в плексигласовых пресс-формах. Полученные таблетки помещались в муфельную печь для проведения твердофазного синтеза в течение суток при температуре 900 ºС. Для выращивания кристаллов $LiNbO_3$ с концентрационным профилем Er^{3+} производилось наплавление шихты в виде таблеток в систему тиглей. Выращенный монокристалл подвергался отжигу в муфельной печи при температуре 1200 ºС в течение 5 ч. Более подробно технология выращивания градиентных кристаллов $LiNbO_3:Er^{3+}$ представлена в работе [5]. Концентрация ионов Er^{3+} в участке 1 составляла 3,0 ат % и линейно уменьшалась с градиентом 0,55 ат %/см. Образец сравнения — композиционно однородный монокристалл $LiNbO_3:Er^{3+}$(3,1 вес %) выращивался методом Чохральского в воздушной атмосфере [7]. При выращивании кристалла фронт кристаллизации был плоским. Использовалась высокочистая, однородная по химическому составу, монофазная гранулированная шихта ниобата лития конгруэнтного состава с высокой насыпной плотностью, разработанная в ИХТРЭМС КНЦ РАН (ТУ 0.027.039). Легирующий элемент Er^{3+} вводился в шихту непосредственно перед наплавлением в виде оксида Er_2O_3 (чистота 99,99 %).

Для регистрации спектров КР использовался спектрометр BWS465-785H (B & W Tek, Plainsboro Township, NJ, USA). Для возбуждения спектров КР использовался непрерывный лазер с длиной волны 785 нм и мощностью 10 мВт. Спектральное разрешение составляло 3,5 см$^{-1}$. Регистрация спектров ИК-поглощения в области валентных колебаний OH^--групп производилась с использованием спектрометра Bruker VERTEX 70x (Bruker, Germany) со спектральным разрешением 0,4 см$^{-1}$. Измерения проводились в вакууме при давлении 1,78 гПа и комнатной температуре.

Зарегистрированные спектры КР градиентного кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ существенно отличаются от спектров КР композиционно однородных монокристаллов $LiNbO_3:Er^{3+}$ (3,1 вес %) и $LiNbO_{3конг}$. Спектры КР градиентного кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ расположены на широкой полосе люминесценции, адекватно вычесть которую не получается. Обращает на себя внимание также и то, что в спектрах КР градиентного кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ интенсивность линий в спектре КР, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, существенно меньше, чем в спектре композиционно однородных монокристаллов $LiNbO_3:Er^{3+}$ (3,1 вес %) и $LiNbO_{3конг}$. Можно заметить отсутствие в спектре КР градиентного кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ нескольких линий КР, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки: линия Е-типа симметрии с частотой 429 см$^{-1}$ и линия валентных мостиковых колебаний атомов кислорода кислородных октаэдров O_6 с частотой 876 см$^{-1}$. Были зарегистрированы довольно интенсивные линии КР в диапазоне 100–2 850 см$^{-1}$, соответствующие спектру второго порядка, которых нет в спектре КР кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ (3,1 вес %). Необходимо отметить, что при возбуждении лазерной линией 785 нм спектры КР не зависят от ориентации вектора возбуждающего лазерного излучения относительно полярной оси кристалла, что является необычным. На данном этапе мы затрудняемся объяснить этот факт. Сравнительно узкие линии с частотами 2 427, 2 475, 2 533, 2 592, 2 660 и 2 828 см$^{-1}$ соответствуют люминесцентным переходам $^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+}.

В спектре ИК-поглощения кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ (3,1 вес %) уверенно проявляются несколько линий. Линия с частотой 3 494 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям OH^--группы в кластерном дефектном узле Er^{3+} (Er_{Li}^{2+}-OH-Er_{Nb}^{2-}), который состоит из одного точечного дефекта Er_{Li} (ион Er^{3+} в позиции иона Li^+) и одного точечного дефекта Er_{Nb} (ион Er^{3+} в позиции иона Nb^{5+} идеальной структуры $LiNbO_3$ стехиометрического состава) [9]. Линии поглощения с частотами 2 851 и 2 918 см$^{-1}$ соответствуют симметричному и антисимметричному валентному колебанию атомов водорода связи С-Н группы CH_2. Соединения с группами CH_2 могут присутствовать в микроколичествах на поверхности кристалла вследствие протирки поверхности кристалла этиловым спиртом после полировки. Линии поглощения с частотами 2 115 и 2 338 см$^{-1}$ соответствуют полосам поглощения CO и CO_2 групп. Их происхождение может быть связано с наличием карбоната лития, из которого приготавливается шихта для выращивания кристалла ниобата лития.

Было обнаружено существенное различие в спектрах ИК-поглощения композиционно однородного кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ (3,1 вес %) и градиентного кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$. Градиентный кристалл обладает намного бóльшим поглощением в диапазоне частот 2 000–4 000 см$^{-1}$. В то же время характерной особенностью исследованных нами композиционно однородного $LiNbO_3:Er^{3+}$ (3,1 вес %) и градиентного кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ является отсутствие расщепления линии валентных колебаний OH^--групп, как это наблюдается для многих композиционно однородных нестехиометрических номинально чистых и легированных кристаллов $LiNbO_3$ [12]. В исследованных нами композиционно однородном кристалле $LiNbO_3:Er^{3+}$ (3,1 вес %) и градиентном кристалле $LiNbO_3:Er^{3+}$ величина $R \approx 1$, то есть близка к таковой для кристалла стехиометрического состава. С помощью метода Клавира [13] была рассчитана объемная концентрация OH^--групп. В градиентном кристалле $LiNbO_3:Er^{3+}$ она не превышает $7{,}0 \times 10^{16}$ см$^{-3}$ и уменьшается вслед за градиентом ионов эрбия. Данная величина в несколько раз меньше, чем в композиционно однородном кристалле $LiNbO_3:Er^{3+}$ (3,1 вес %), а также в конгруэнтном $LiNbO_{3конг}$ и стехиометрическом $LiNbO_{3стех}$ кристаллах. Это говорит о более низкой проводимости градиентного кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ относительно композиционно однородных кристаллов $LiNbO_3:Er^{3+}$ (3,1 вес %), $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_{3стех}$.

Таким образом, нами впервые исследован спектр комбинационного рассеяния в широком диапазоне частот при возбуждении излучением ближнего ИК-диапазона (785 нм) градиентного кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$. Наблюдается совпадение спектра при различной ориентации возбуждающего лазерного излучения относительно сегнетоэлектрической оси кристалла. В то же время в спектре комбинационного рассеяния градиентного кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ в диапазоне частот 1 000–2 400 см$^{-1}$ зарегистрирован ряд линий, соответствующих спектру второго порядка, отсутствующих в спектре композиционно однородного монокристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ (3,1 вес %). При этом интенсивность линий комбинационного рассеяния второго порядка превышает интенсивность линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки. Кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 в структуре кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$ (3,1 вес %) и градиентного кристалла $LiNbO_3:Er^{3+}$, так же как и кислородно-октаэдрические кластеры MeO_6 высокосовершенного композиционно однородного кристалла стехиометрического состава, практически не искажены. Показано также, что в структуре исследованных кристаллов $LiNbO_3:Er^{3+}$ практически отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li}. Объемная концентрация OH^--групп в градиентном кристалле $LiNbO_3:Er^{3+}$ почти на порядок меньше, чем в композиционно однородном кристалле $LiNbO_3:Er^{3+}$ (3,1 вес %).

Список источников

1. Boes A., Chang L., Langrock C., Yu M., Zhang M., Lin Q., Lončar M., Fejer M., Bowers J., Mitchell A. Lithium niobate photonics: Unlocking the electromagnetic spectrum // Science. 2023. Vol. 379. Issue 6627. P. eabj4396.
2. Wang L., Du H., Zhang X., Chen F. Optical nonlinearity of thin film lithium niobate: devices and recent progress // Journal of Physics D: Applied Physics. 2025. Vol. 58, Issue 2. P. 023001.
3. Ma S., Xiong Z., Liu Z., Wang L., Dou R., Zhang Q., Wei M., Cheng T., Jiang H. Thermal effects and their suppression of end-pumped gradient-doped Nd:YAG crystals // Infrared Physics & Technology. 2025. Vol. 148. P. 105845.
4. Wang X., Li X., Deng M., Zhang Z., Yang F., Kou H., Su L., Wu A., Chen J. A couple-free structured LuAG:Ce-LuAG scintillating single crystal fiber grown by a laser-heated pedestal growth method // Crystal Growth & Design. 2024. Vol. 24, Issue 8. P. 3333–3341.
5. Galutskiy V. V., Vatlina M. I., Stroganova E. V. Growth of single crystal with a gradient of concentration of impurities by the Czochralski method using additional liquid charging // Journal of Crystal Growth. 2009. Vol. 311, Issue 4. P. 1190–1194.
6. Tao Z., Cheng F., Wang Y., Su S., Song E., Gan J., Ye S. A robust strategy for preparing Li-gradient $LiNbO_3$:Yb/Er nanocrystals with improved dynamic force-optical response // Chemical Engineering Journal. 2025. Vol. 503. P. 158351.
7. Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Щербина О. Б., Сидоров Н. В., Макарова О. В., Теплякова Н. А. Выращивание и концентрационные зависимости свойств кристаллов $LiNbO_3$:Er // Кристаллография. 2016. Т. 61, вып. 6. С. 999–1008.
8. Zhang Z., Wu Z., Zhang Y., Liu S., Liu H., Zheng D., Kong Y., Xu J. The doping concentration optimization of Er-doped $LiNbO_3$ crystals for LNOI lasers and amplifiers // Crystal Growth & Design. 2024. Vol. 24, Issue 16. P. 6838–6844.
9. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Палатникова О. В., Бирюкова И. В. Дефектная структура кристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования. М.: РАН, 2024. 331 с.

10. Uda S., Tiller W. A. The dissociation and ionization of $LiNbO_3$ melts // Journal of Crystal Growth. 1992. Vol. 121, Issues 1–2. P. 155–190.
11. Lengyel K., Péter Á., Kovács L., Corradi G., Pálfavi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgár K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate // Applied Physics Reviews. 2015. Vol. 2, Issue 4. P. 040601.
12. Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R., Diéguez E. Hydrogen in lithium niobate // Advances in Physics. 1996. Vol. 45, Issue 5. P. 349–392.
13. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. Influence of H-D isotopic substitution on the protonic conductivity of $LiNbO_3$ // Physical Review B. 1992. Vol. 45, Issue 6. P. 2786–2799.

References

1. Boes A., Chang L., Langrock C., Yu M., Zhang M., Lin Q., Lončar M., Fejer M., Bowers J., Mitchell A. Lithium niobate photonics: Unlocking the electromagnetic spectrum. *Science*, 2023, vol. 379, issue 6627, p. eabj4396.
2. Wang L., Du H., Zhang X., Chen F. Optical nonlinearity of thin film lithium niobate: devices and recent progress. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2025, vol. 58, issue 2, p. 023001.
3. Ma S., Xiong Z., Liu Z., Wang L., Dou R., Zhang Q., Wei M., Cheng T., Jiang H. Thermal effects and their suppression of end-pumped gradient-doped Nd:YAG crystals. *Infrared Physics & Technology*, 2025, vol. 148, p. 105845.
4. Wang X., Li X., Deng M., Zhang Z., Yang F., Kou H., Su L., Wu A., Chen J. A couple-free structured LuAG:Ce-LuAG scintillating single crystal fiber grown by a laser-heated pedestal growth method. *Crystal Growth & Design*, 2024, vol. 24, issue 8, pp. 3333–3341.
5. Galutskiy V. V., Vatlina M. I., Stroganova E. V. Growth of single crystal with a gradient of concentration of impurities by the Czochralski method using additional liquid charging. *Journal of Crystal Growth*, 2009, vol. 311, issue 4, pp. 1190–1194.
6. Tao Z., Cheng F., Wang Y., Su S., Song E., Gan J., Ye S. A robust strategy for preparing Li-gradient $LiNbO_3$:Yb/Er nanocrystals with improved dynamic force-optical response. *Chemical Engineering Journal*, 2025, vol. 503, p. 158351.
7. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Shcherbina O. B., Sidorov N. V., Makarova O. V., Teplyakova N. A. Growth of $LiNbO_3$:Er crystals and concentration dependences of their properties. *Crystallography Reports*, 2016, vol. 61, issue 6, pp. 1031–1038.
8. Zhang Z., Wu Z., Zhang Y., Liu S., Liu H., Zheng D., Kong Y., Xu J. The doping concentration optimization of Er-doped $LiNbO_3$ crystals for LNOI lasers and amplifiers. *Crystal Growth & Design*, 2024, vol. 24, issue 16, pp. 6838–6844.
9. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Palatnikova O. V., Biryukova I. V. *Defect structure of single and double doped lithium niobate crystals*. Moscow, RAS, 2024, 331 p. (In Russ.).
10. Uda S., Tiller W. A. The dissociation and ionization of $LiNbO_3$ melts. *Journal of Crystal Growth*, 1992, vol. 121, issues 1–2, pp. 155–190.
11. Lengyel K., Péter Á., Kovács L., Corradi G., Pálfavi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgár K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate. *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, issue 4, p. 040601.
12. Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R., Diéguez E. Hydrogen in lithium niobate. *Advances in Physics*, 1996, vol. 45, issue 5, pp. 349–392.
13. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. Influence of H-D isotopic substitution on the protonic conductivity of $LiNbO_3$. *Physical Review B*, 1992, vol. 45, issue 6, pp. 2786–2799.

Сведения об авторах

Н. В. Сидоров — доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник;
А. Ю. Пятышев — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;
А. В. Скрабатун — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;
Е. В. Строганова — доктор физико-математических наук;
В. В. Галуцкий — доктор физико-математических наук.

Information about the authors

N. V. Sidorov — DSc (Physics & Mathematics), Professor;
A. Yu. Pyatyshev — PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher;
A. V. Skrabatun — PhD (Physics & Mathematics), Researcher;
E. V. Stroganova — DSc (Physics & Mathematics);
V. V. Galuckiy — DSc (Physics & Mathematics).

Статья поступила в редакцию 14.07.2025; одобрена после рецензирования 04.08.2025; принята к публикации 18.08.2025.
The article was submitted 14.07.2025; approved after reviewing 04.08.2025; accepted for publication 18.08.2025.

Научная статья
УДК 669.85/.86
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.009

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ МЕТАЛЛУРГИИ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В АКЦИОНЕРНОМ ОБЩЕСТВЕ «ГИРЕДМЕТ» — ФУНДАМЕНТ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Виталий Владимирович Санин[1], Сергей Александрович Мельников[2], Дмитрий Игоревич Смирнов[3], Олег Николаевич Будин[4], Богдан Дмитриевич Чернышев[5], Милена Денисовна Панова[6], Галина Сергеевна Рыжкова[7], Максим Владимирович Животворев[8], Сергей Федорович Колегов[9], Екатерина Борисовна Солнцева[10]
[1–10]Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»), Москва, Россия
[1]ViVSanin@rosatom.ru, https://orcid.org/0000-0002-9983-654X
[2]SergeyAleksMelnikov@rosatom.ru, https://orcid.org/0009-0005-7117-7668
[3]DmIgSmirnov@rosatom.ru
[4]OlNBudin@rosatom.ru, https://orcid.org/0000-0001-5219-1468
[5]BDmChernyshev@rosatom.ru, https://orcid.org/0000-0003-4129-3420
[6]MDPanova@rosatom.ru, https://orcid.org/0009-0006-2166-9127
[7]GSRyzhkova@rosatom.ru, https://orcid.org/0000-0003-3494-3579
[8]MVZhivotvorev@rosatom.ru
[9]SeFeKolegov@rosatom.ru, https://orcid.org/0009-0001-1786-7845
[10]EkBorSolntseva@rosatom.ru, https://orcid.org/0009-0004-1782-6623

Аннотация

В статье представлены ключевые технологические направления работ АО «Гиредмет» по решению проблемы обеспечения сырьем (чистыми редкоземельными и редкими металлами) для производства уникальных сплавов. Основанные на научном наследии и инновациях разработки охватывают: глубокую гидрометаллургическую очистку оксидов РЗЭ; производство индивидуальных металлов методами металлотермии и электролиза; переработку техногенных отходов для извлечения ценных компонентов; выплавку широкого спектра сплавов (ВЭС, СВПФ, псевдосплавов, металлогидридов и др.) с использованием ВИП, ВДП и порошковой металлургии.

Ключевые слова:

редкоземельные металлы, РЗМ, редкие металлы, РМ, металлотермия, переработка техногенных отходов, сплавы

Для цитирования:

Совершенствование технологий металлургии редких и редкоземельных металлов и сплавов в акционерном обществе «Гиредмет» — фундамент функциональных материалов нового поколения / В. В. Санин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 56–63. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.009.

Original article

IMPROVING RM, REM AND ALLOY METALLURGY TECHNOLOGIES AT GIREDMET—THE FOUNDATION FOR NEW GENERATION FUNCTIONAL MATERIALS

Vitaliy V. Sanin[1], Sergey A. Melnikov[2], Dmitry I. Smirnov[3], Oleg N. Budin[4], Bogdan D. Chernyshev[5], Milena D. Panova[6], Galina S. Ryzhkova[7], Maksim V. Zhivotvorev[8], Sergey F. Kolegov[9], Ekaterina B. Solntseva[10]
[1–10]Sazhin Giredmet Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Sazhin Giredmet JSC), Moscow, Russia
[1]ViVSanin@rosatom.ru, https://orcid.org/0000-0002-9983-654X
[2]SergeyAleksMelnikov@rosatom.ru, https://orcid.org/0009-0005-7117-7668
[3]DmIgSmirnov@rosatom.ru
[4]OlNBudin@rosatom.ru, https://orcid.org/0000-0001-5219-1468
[5]BDmChernyshev@rosatom.ru, https://orcid.org/0000-0003-4129-3420
[6]MDPanova@rosatom.ru, https://orcid.org/0009-0006-2166-9127

[7]*GSRyzhkova@rosatom.ru, https://orcid.org/0000-0003-3494-3579*
[8]*MVZhivotvorev@rosatom.ru*
[9]*SeFeKolegov@rosatom.ru, https://orcid.org/0009-0001-1786-7845*
[10]*EkBorSolntseva@rosatom.ru, https://orcid.org/0009-0004-1782-6623*

Abstract

The article presents key technological directions of Giredmet aimed at solving the problem of securing raw materials (pure rare-earth and rare metals) for the production of unique alloys. Based on scientific heritage and innovations, the developments encompass: deep hydrometallurgical purification of rare-earth element (REE) oxides; production of individual metals via metallothermic methods and electrolysis; processing of technogenic waste to extract valuable components; smelting a wide range of alloys (high-entropy alloys (HEA), high-temperature shape memory alloys (SMA), pseudo-alloys, metal hydrides, etc.) using vacuum induction melting (VIM), vacuum arc remelting (VAR), and powder metallurgy.

Keywords:

rare-earth metals, REMs, rare metals, RMs, metallothermy, technogenic waste recycling, alloys

For citation:

Improving RM, REM and alloy metallurgy technologies at Giredmet—the foundation for new generation functional materials / V. V. Sanin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 56–63. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.009.

Введение

Современный технологический прогресс, определяющий развитие ключевых отраслей промышленности — от электроники, возобновляемой энергетики и электромобильности до аэрокосмической инженерии, медицины и оборонного комплекса — неразрывно связан с созданием и внедрением функциональных материалов нового поколения. Особую роль в этом играют редкие (РМ) и редкоземельные (РЗМ) металлы, обладающие уникальным комплексом физико-химических свойств (магнитных, люминесцентных, каталитических, электронных и др.), недостижимым для традиционных материалов. Спрос на эти стратегически важные элементы и их сплавы неуклонно растет, предъявляя повышенные требования к чистоте, воспроизводимости свойств и экологической безопасности их производства.

В этом контексте совершенствование технологий металлургии РМ, РЗМ и их сплавов становится критически важным фундаментом для создания инновационных функциональных материалов. Именно глубокие знания и передовые решения в области получения индивидуальных металлов высокой чистоты, синтеза сложных сплавов с заданными характеристиками и эффективной переработки вторичных ресурсов позволяют преодолеть существующие технологические барьеры и обеспечить сырьевую базу для материаловедения будущего.

Акционерное общество «Гиредмет», обладая историческим опытом и компетенциями в области высокотемпературной химии и металлургии, реализует научные разработки полного цикла — от обогащения рудного и техногенного сырья до создания высокомаржинальных продуктов для стратегических отраслей. Настоящая статья посвящена ключевому технологическому переделу в этой цепочке — металлургическим процессам из оксидов РМ и РЗМ в компактные металлы, порошки и целевые сплавы, служащие заготовками для последующего изготовления функциональных устройств нового поколения.

Результаты

Основываясь на богатом наследии (АО «Гиредмет» и АО «ВНИИХТ») и активно развивая инновационные подходы, сегодня АО «Гиредмет» ведет работы по основным технологическим направлениям, связанным с металлургией РМ и РЗМ.

Производство индивидуальных металлов РМ и РЗМ. Развитие металлотермических процессов: кальциотермия (Pr, Nd, Ce, Dy, Tb), лантанотермия (Sm, Eu, Yb), литийтермия (Nd, Pr, Dy, Sc), магниетермия и карботермия (Ta), CaH_2-термия (Nb, Ta, Hf, Zr) — для получения компактных металлов и порошков высокой чистоты [1].

Одним из основных направлений применения металлического Pr и Dy является отрасль редкоземельных постоянных магнитов (РЗПМ), в частности для производства перспективных кольцевых магнитов с радиальной текстурой (КМРТ) и используемых для изготовления гироскопов и акселерометров [2; 3]. В качестве исходного сырья выступает оксид празеодима (Pr_6O_{11}) и оксид диспрозия (Dy_2O_3) соответственно, а также оксиды других РЗМ. Технологическая схема получения металлического Pr и Dy заключается в твердофазном спекании оксида с NH_4HF_2 и получением PrF_3 или DyF_3 с последующим кальциетермическим восстановлением до чистых металлов Pr или Dy в защитной атмосфере. После проведения восстановительного процесса Me имеет остаточное загрязнение Ca до 0,2 вес. % (табл. 1). Дополнительный рафинирующий ВД-переплав слитков позволяет достигать чистоты не менее 99,5 вес. %. [1] Химический анализ РЗМ представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав РЗМ-металлов на разных этапах технологии

№	Образец	Содержание, вес. %						
		Pr	Dy	Ca	Nd	Tb	W	Σ прим.
2	Pr-1	Осн.	—	0,16	0,3	—	0,16	1,04
3	Pr-2	Осн.	—	0,07	0,3	—	0,08	<0,5
5	Dy-1	—	Осн.	0,23	—	<0,02	0,08	0,84
6	Dy-2	—	Осн.	0,04	—	<0,02	0,08	<0,2

Примечание. Pr-1 — после процесса восстановления Ca-термии; Pr-2 — после рафинирующего вакуумно-дугового переплава образца Pr-1; Dy-1 — после процесса восстановления Ca-термии; Dy-2 — после рафинирующего вакуумно-дугового переплава образца Dy-2.

Данная технологическая цепочка получения металлических РЗМ (Pr, Dy) (рис. 1) разработана и внедрена. В настоящее время АО «Гиредмет» начал реализацию РЗМ-продукции с перспективой масштабирования технологии.

Рис. 1. Внешний вид образцов Dy: *а* — после процесса восстановления Ca-термии; *б* — после рафинирующего вакуумно-дугового переплава

Самарий (Sm), являющийся основой РЗПМ марок КС25 и КС37 [3], не может быть изготовлен по данной технологии с использованием в качестве восстановителя кальция. Процесс получения самария основывается на взаимодействии его оксида и лантана (мишметалла).

Параллельно разрабатываются и внедряются технологии электролиза оксидно-фторидных расплавов для получения слитков РЗМ. Подавляющая масса легких РЗМ (Nd, Ce, Pr, La) производится методом электролиза оксидов РЗЭ в расплаве электролита LiF – RF3: металл выделяется на катоде из тугоплавкого металла. Основываясь на литературных и практических данных, можно сделать вывод, что сегодня электролиз расплавленных солей для производства РЗМ и сплавов на их основе пользуется в мировой практике большой популярностью и почти повсеместно заменяет металлотермию. Высокая производительность электролиза, а тем более перспектива организации непрерывного процесса, выдвигает его на ведущее место среди металлургических способов получения РЗМ и сплавов.

Ведутся научные исследования в области получения лигатур РЗМ — Fe для выплавки сплавов для РЗПМ. Следует отметить, что в процессах металлотермического получения индивидуальных РЗМ на один килограмм металла образуется от 0,8 до 1,1 кг шлаковых отходов. В случае печных и внепечных

методов получения лигатур РЗМ — Fe количество отходов возрастает до 1,5–1,8 кг шлака на 1 кг металла. Это равносильно образованию отходов не менее 2,0 кг на 1 кг РЗМ в лигатуре. Соответственно, остро встают вопросы утилизации шлака, его переработки для уменьшения давления на окружающую среду.

Ведутся активные научные исследования и разработки технологий получения металлических порошков методом гидридно-кальциевого восстановления. Этот метод позволяет синтезировать чистые порошки тугоплавких металлов (Hf, Zr), а также порошки интерметаллидов (NiTi) и сложных сплавов (NiTiHf, ПХ20Н80 и др.) путем восстановления их оксидов гидридом кальция (CaH_2). В качестве примера в табл. 2 представлен химический состав порошков гафния и циркония. Ключевые направления включают оптимизацию параметров процесса (температуры, времени, состава шихты) для контроля размера частиц, удельной поверхности и фазовой чистоты получаемых порошков. Разработки нацелены на создание перспективных материалов для аддитивного производства, высокотемпературных сплавов с памятью формы, жаропрочных композитов и электротехнических сплавов.

Таблица 2

Содержание примесей в порошках гафния и циркония после восстановления

Порошок	Содержание примесей, % мас.								
	Ca	Fe	Mg	Si	Al	Ni	Cr	Mn	Ti
Zr	0,03	0,007	0,0003	<0,0001	<0,0003	0,0015	<0,0003	0,0008	<0,001
Hf	0,04	0,003	0,0002	<0,0001	<0,0003	0,0021	<0,0003	0,0006	<0,001

Производство танталовых порошков в АО «Гиредмет» основано на методах гидрирования-дегидрирования (HDH) и магниетермического восстановления. Продукция подразделяется на типы согласно областям применения. Например, ведутся исследования по созданию высокоемких танталовых порошков из отечественного сырья (АО «СМЗ», г. Соликамск) для применения в широком диапазоне рабочих напряжений. Значимым результатом стала совместная с АО «ЕЗ ОЦМ» (Верхняя Пышма) работа по изготовлению танталовой ленты. Исходным материалом послужили слитки производства АО «Гиредмет», обработанные электронно-лучевым переплавом (ЭЛП). Слитки ЭЛП характеризовались высокой чистотой: металлические примеси <100 ppm, кислород 140 ppm, углерод 45 ppm. Механические свойства полученной ленты доказали пригодность для производства компактного тантала и проката из него. Это достижение полностью замыкает технологическую цепочку создания различных изделий из российского танталового сырья (рис. 2).

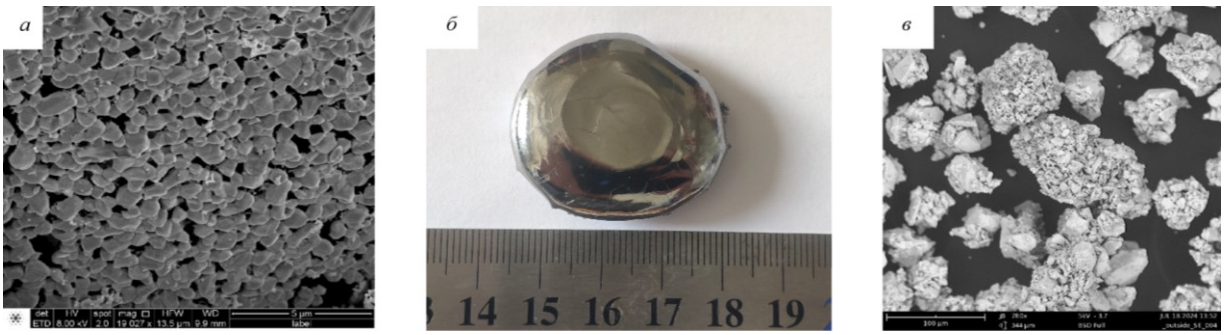


Рис. 2. Микроструктура высокоемкого порошка конденсаторного класса (40–120 тыс. мкКл/г) (*а*); слиток для переплава на ЭЛП и последующего проката (*б*); агломерированные осколочные порошки Та-конденсаторного класса (2,5–6 тыс. мкКл/г) (*в*)

Переработка техногенных отходов. Развиваются технологии переработки техногенного сырья (отходы, шламы, шлаки) с целью извлечения ценных компонентов, включая РЗМ и РМ. Это направление расширяет сырьевую базу и способствует решению экологических задач.

В АО «Гиредмет» ведутся работы по нескольким основным направлениям. Исследуются и разрабатываются процессы гранульной сульфатизации отходов угледобычи с целью получения материала для дальнейшего эффективного извлечения из него микроколичеств Sc и РЗМ с использованием методов агитационного или перколяционного выщелачивания. При выщелачивании обожженных при 300–400 °С гранул было достигнуто максимальное извлечение скандия (73–78 %), извлечение редкоземельных элементов при этом составило: Y — 82–87 %; La — 40–43 %; Ce — 58–66 %. Наилучшие показатели по извлечению редкоземельных элементов (La — 65 %, Ce — 93 %, Y — 96 %) получены в результате выщелачивания гранульного материала, обожженного при 700 °С. При этом наблюдается значительное снижение излечения железа, алюминия и скандия, вызванное разложением сульфатов названных компонентов с образованием нерастворимых в воде оксидов.

Продолжаются исследовательские работы по оптимизации разработанной технологии переработки шлифотходов производства постоянных магнитов (ПМ) с использованием метода избирательной сульфатизации.

В настоящее время активно ведутся дополнительные исследовательские работы, направленные на дальнейшую оптимизацию разработанной гидрометаллургической технологии переработки шлифовальных отходов (шлифотходов) производства ПМ на основе редкоземельных элементов (РЗЭ), а именно SmCo-типа. В основе данной технологии лежит метод избирательной сульфатизации, принцип действия которого основан на различиях в термодинамической устойчивости и кинетике реакций сульфатообразования целевых РЗЭ (самария) и сопутствующих металлов (кобальта) при контролируемых условиях (температура, парциальное давление SO_2/O_2, состав газовой фазы, продолжительность обработки).

Предварительные результаты проведенных исследований продемонстрировали высокую эффективность процесса по селективному извлечению самария: так, показатель извлечения Sm_2O_3/Sm в водорастворимую сульфатную форму достиг 96 %. При этом, что подтверждает высокую селективность метода, извлечение кобальта оказалось существенно ниже и составило лишь 17 %, что связано с образованием устойчивых оксидов/шпинелей кобальта (например, CoO, Co_3O_3, $FeCo_2O_4$) при выбранных параметрах сульфатизации, обладающих при последующем водном выщелачивании значительно более низкой растворимостью по сравнению с сульфатами самария.

Полученные данные свидетельствуют о высокой степени конверсии целевых РЗЭ-содержащих фаз в шлифотходах (преимущественно оксидов самария) в растворимую форму. Низкое извлечение кобальта является критически важным фактором, так как минимизирует его переход в раствор на стадии выщелачивания, что существенно упрощает последующее разделение и концентрирование самария из раствора (например, методами экстракции или осаждения) и повышает чистоту целевого продукта рециклинга.

Выплавка сплавов. Выплавка целевых сплавов базируется на комплексном применении передовых технологий: вакуумно-индукционной (ВИП) и вакуумно-дуговой (ВДП) плавки, а также методов порошковой металлургии. Эти процессы направлены на создание широкого спектра специализированных материалов с уникальными свойствами. Ниже представлены основные направления, по которым ведутся поисковые научные исследования и разрабатываются и внедряются опытно-промышленные технологии.

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС). Ведутся разработки технологий выплавки (ВИП, ВДП) крупногабаритных слитков ВЭС, включая составы с высоким содержанием тугоплавких металлов (W, Mo, Nb, Ta) [4; 5]. Ключевая задача — достижение высокой химической и структурной гомогенности слитка по всему объему для обеспечения стабильности свойств конечных изделий.

Высокотемпературные сплавы с памятью формы (СВПФ). Разрабатываются технологии вакуумной выплавки (ВИП, ВДП) сплавов на основе NiTi с высоким содержанием активных элементов (Hf, Zr). Приоритеты — обеспечение гомогенности состава по длине слитка/заготовки с точностью до 0,05 вес. % и минимизация загрязнений неметалличскими включениями. Для качественной выплавки данных сплавов ведутся разработки специализированных футеровочных материалов, стойких к расплавам, содержащим активные металлы (рис. 3). Оптимальные составы комбинируют MgO/CaO/BaO-основу с добавками различных тугоплавких и стабилизирующих соединений, в том числе собственного производства.

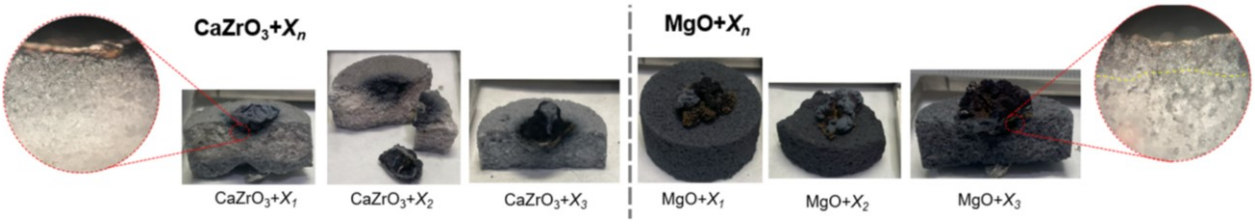


Рис. 3. Исследование взаимодействия расплава NiTi с различными футеровочными материалами

Направление развития *металлогидридных сплавов* для водородной энергетики основано на создании технологий выплавки (ВИП, ВДП) малотонажных партий основных типов гидридообразующих интерметаллидов: AB (например, TiFe), AB_2 (например, $ZrFe_2$), AB5 (например, $LaNi_5$). Ключевые аспекты — контроль стехиометрии и минимизация примесей, негативно влияющих на кинетику и емкость поглощения водорода [6].

Например, ключевым показателем качества AB-сплава (TiFe) является низкое содержание примесей, особенно кислорода (<500 ppm), поскольку даже незначительные его количества приводят к неконтролируемому образованию оксидных фаз, блокирующих активные центры поглощения водорода и снижающих емкость материала на 20–40 %. Так, для базового сплава FeTi (50/50 % ат.) содержание кислорода в сплаве составило: O_2 = 0,008 % мас., выплавленного при оптимальных режимах в тигле [7; 8]. Для сравнения были проведены плавки при аналогичных условиях, содержание составило: O_2 = 0,23 % мас. для корундового тигля (Al_2O_3 — основа) и O_2 = 0,2 % мас. для графитового тигля. Более подробная информация изложена в статье [7; 8].

Псевдосплавы типа ВНМ/ВНЖ. Ведутся исследования и разработки технологий получения компактных заготовок (прессование + спекание) из псевдосплавов ВНМ/ВНЖ. Цель — создание материалов для использования в атомном приборостроении и промышленности.

Отдельно стоит отметить производство лигатур для модификации металлов в АО «Гиредмет»: номенклатура включает свыше 100 позиций. Выпускаются составы на основе Ni, Co, Al, Cu, Fe, легированные РЗМ и РМ собственного производства, что гарантирует стабильность состава, высочайшее качество и доступность модификаторов для промышленности.

Выводы

Деятельность АО «Гиредмет» в области металлургии РМ и РЗМ, описанная в статье, охватывает критически важный этап полного цикла — преобразование сырья (оксидов, отходов) в готовые металлопродукты (компактные металлы, порошки, сплавы-заготовки). Достигнутые успехи в развитии металлотермии, рециклинга и сплавления обеспечивают получение материалов с уникальными свойствами. Данные разработки служат фундаментом для создания функциональных материалов нового поколения и последующего производства на их основе сложных высокомаржинальных устройств.

Список источников

1. Golev A., Scott M., Erskine P. D. et al. Rare earths supply chains: Current status, constraints and opportunities // Resour. Policy. 2014. Vol. 41. P. 52–59. https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2014.03.004.
2. Zhang X., Du Q., Ma S. et al. Pereance Analysis and Calculation of the Double-Radial Rare-Earth Permanent Magnet Voltage-Stabilizing Generation Device // IEEE Access. 2018. Vol. 6. P. 23939–23947. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2792448.
3. Shumkin S. S., Sitnov V. V., Kamynin A. V. et al. Composition and operating properties of hard magnetic materials based on alloys of the Sm-Co-Cu-Fe-Zr system obtained with the use of recoverable resources // Met. Sci. Heat Treat. 2022. Vol. 63, № 9–10. P. 479–485. https://doi.org/10.1007/s11041-022-00715-y.
4. Astafurova E., Astafurov E., Luchin A., Gurtova D., Melnikov E., Sanin V. A comparative study of metastability-driven and twinning-assisted hardening in Fe40Mn40Co10Cr10 and FeMnCoCrNi multi-principal element alloys in cold rolling // Mater. Lett. 2024. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.137175.

5. Panov O., Kudryavtsev E. A., Chernichenko R. S., Naumov S. V., Klimenko D. N., Stepanov N. D., Zherebtsov S. V., Salishchev G. A., Sanin V. V., Pertsev A. S. Excellent strength-ductility combination of interstitial non-equiatomic middle-entropy alloy subjected to cold rotary swaging and post-deformation annealing // Mater. Sci. Eng. A. 2024. Vol. 898. P. 146121. https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146121.
6. Fashu S., Lototskyy M., Davids M., Pickering L., Linkov V., Tai S., Renheng T., Fangming X., Fursikov P., Tarasov B. A review on crucibles for induction melting of titanium alloys // Mater. Des. 2020. Vol. 186. P. 108295. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108295.
7. Sanin V. V., Shamov I. D., Rzheutskii A. A., Tarasov B. P., Lototskyy M. V., Melnikov S. A. Features of metallurgy of titanium hydride-forming alloys // High Energy Chem. 2024. Vol. 58, Suppl. 4. P. S492–S502. https://doi.org/10.1134/S0018143924701571.
8. Tarasov B. P., Shamov I. D., Melnikov S. A., Sanin V. V., Lototskyy M. V. Influence of the preparation routes on chemical and phase composition and hydrogen sorption performances of hydrogen storage alloys based on TiFe intermetallic // High Energy Chem. 2024. Vol. 58, Suppl. 4. P. S539–S548. https://doi.org/10.1134/S0018143924701613.

References

1. Golev A., Scott M., Erskine P. D. et al. Rare earths supply chains: Current status, constraints and opportunities. *Resour. Policy*, 2014, Vol. 41, pp. 52–59. https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2014.03.004.
2. Zhang X., Du Q., Ma S. et al. Pereance Analysis and Calculation of the Double-Radial Rare-Earth Permanent Magnet Voltage-Stabilizing Generation Device. *IEEE Access*, 2018, Vol. 6, pp. 23939–23947. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2792448.
3. Shumkin S. S., Sitnov V. V., Kamynin A. V. et al. Composition and operating properties of hard magnetic materials based on alloys of the Sm-Co-Cu-Fe-Zr system obtained with the use of recoverable resources. *Met. Sci. Heat Treat.*, 2022, Vol. 63, no. 9–10, pp. 479–485. https://doi.org/10.1007/s11041-022-00715-y.
4. Astafurova E., Astafurov E., Luchin A., Gurtova D., Melnikov E., Sanin V. A comparative study of metastability-driven and twinning-assisted hardening in Fe40Mn40Co10Cr10 and FeMnCoCrNi multi-principal element alloys in cold rolling. *Mater. Lett.*, 2024. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.137175.
5. Panov O., Kudryavtsev E. A., Chernichenko R. S., Naumov S. V., Klimenko D. N., Stepanov N. D., Zherebtsov S. V., Salishchev G. A., Sanin V. V., Pertsev A. S. Excellent strength-ductility combination of interstitial non-equiatomic middle-entropy alloy subjected to cold rotary swaging and post-deformation annealing. *Mater. Sci. Eng. A*, 2024, Vol. 898, p. 146121. https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146121.
6. Fashu S., Lototskyy M., Davids M., Pickering L., Linkov V., Tai S., Renheng T., Fangming X., Fursikov P., Tarasov B. A review on crucibles for induction melting of titanium alloys. *Mater. Des.*, 2020, Vol. 186, p. 108295. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108295.
7. Sanin V. V., Shamov I. D., Rzheutskii A. A., Tarasov B. P., Lototskyy M. V., Melnikov S. A. Features of metallurgy of titanium hydride-forming alloys. *High Energy Chem.*, 2024, Vol. 58, Suppl. 4, pp. S492–S502. https://doi.org/10.1134/S0018143924701571.
8. Tarasov B. P., Shamov I. D., Melnikov S. A., Sanin V. V., Lototskyy M. V. Influence of the preparation routes on chemical and phase composition and hydrogen sorption performances of hydrogen storage alloys based on TiFe intermetallic. *High Energy Chem.*, 2024, Vol. 58, Suppl. 4, pp. S539–S548. https://doi.org/10.1134/S0018143924701613.

Информация об авторах

В. В. Санин — кандидат технических наук, начальник лаборатории металлургических процессов;
С. А. Мельников — кандидат физико-математических наук, научный руководитель лаборатории металлургических процессов;
Д. И. Смирнов — кандидат технических наук, начальник лаборатории переработки техногенного сырья;
О. Н. Будин — начальник лаборатории технологии получения редких, редкоземельных металлов, порошков и сплавов;
Б. Д. Чернышев — научный сотрудник;
М. Д. Панова — младший научный сотрудник;
Г. С. Рыжкова — научный сотрудник;
М. В. Животворев — научный сотрудник;
С. Ф. Колегов — старший научный сотрудник;
Е. Б. Солнцева — руководитель направления.

Information about the authors

V. V. Sanin — PhD (Engineering), Head of the Metallurgical Processes Laboratory;
S. A. Melnikov — PhD (Physical & Mathematics), Scientific Supervisor of the Metallurgical Processes Laboratory;
D. I. Smirnov — PhD (Engineering), Head of the Technogenic Raw Materials Processing Laboratory;
O. N. Budin — Head of the Laboratory of Technology for Producing Rare, Rare-Earth Metals, Powders, and Alloys;
B. D. Chernyshev — Researcher;
M. D. Panova — Research Assistant;
G. S. Ryzhkova — Researcher;
M. V. Zhivotvorev — Researcher;
S. F. Kolegov — Senior Researcher;
E. B. Solntseva — Head of Research Direction.

Статья поступила в редакцию 26.06.2025; одобрена после рецензирования 17.07.2025; принята к публикации 31.07.2025
The article was submitted 26.06.2025; approved after reviewing 17.07.2025; accepted for publication 31.07.2025.

Научная статья
УДК 621.039.7
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.010

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА БОРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ СОРБЦИИ И ИММОБИЛИЗАЦИИ ^{60}Co МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Олег Олегович Шичалин[1], Софья Борисовна Ярусова[2], Никита Павлович Иванов[3], Евгений Константинович Папынов[4], Антон Алексеевич Белов[5], Иван Гундарович Тананаев[6]
[1, 3–6]Дальневосточный федеральный университет, о. Русский, Владивосток, Россия
[2]Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия
[2]Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Владивосток, Россия
[6]Кольский научный центр Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]shichalin.oo@dvfu.ru, http://orcid.org/0000-0002-2441-6209
[2]yarusova_10@mail.ru, http://orcid.org/0000-0002-1500-1319
[3]ivanov.np@dvfu.ru, http://orcid.org/0000-0002-7651-2091
[4]papynov.ek@dvfu.ru, http://orcid.org/0000-0002-1185-7718
[5]belov.aa@dvfu.ru, http://orcid.org/0000-0003-3120-819X
[6]geokhi@mail.ru, http://orcid.org/0000-0002-2159-8182

Аннотация

Мезопористый адсорбент на основе силиката кальция ($CaSiO_3$) синтезирован методом щелочной гидротермальной конверсии отходов производства борной кислоты (борогипса). Материал демонстрирует высокую сорбционную емкость по отношению к ионам Co^{2+}, достигающую 220,8 мг/г. Установлено, что сорбция протекает преимущественно по механизму ионного обмена с образованием прекурсора $CaCoSi_2O_6$. Методом искрового плазменного спекания (SPS) при температуре 1 000 °C получены высокоплотные (3,33 г/см^3) керамические матрицы с высокой прочностью на сжатие (481 МПа) и микротвердостью (~7,54 ГПа). Скорость выщелачивания кобальта из матриц составила 2,04 × 10^{-7} г/(см^2 × сут), что соответствует требованиям к отвержденным радиоактивным отходам.

Ключевые слова:

силикат кальция, адсорбция кобальта-60, твердофазные матрицы, искровое плазменное спекание, утилизация отходов

Финансирование:

синтез материалов, искровое плазменное спекание керамики и исследования структурных и функциональных свойств были выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме № FZNS-2023-0003.

Для цитирования:

Получение твердофазных матриц на основе силиката кальция из отходов производства борной кислоты для сорбции и иммобилизации ^{60}Co методом искрового плазменного спекания / О. О. Шичалин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 64–67. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.010.

Original article

CALCIUM SILICATE SOLID-STATE MATRICES FROM BORIC ACID PRODUCTION WASTE FOR ^{60}Co REMOVAL AND IMMOBILIZATION BY SPARK PLASMA SINTERING

Oleg O. Shichalin[1], Sofia B. Yarusova[2], Nikita P. Ivanov[3], Evgenii K. Papynov[4], Anton A. Belov[5], Ivan G. Tananaev[6]
[1, 3–6]Far Eastern Federal University, Russky Island, Vladivostok, Russia
[2]Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia
[2]Vladivostok State University of Economics and Service, Vladivostok, Russia
[6]Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia
[1]shichalin.oo@dvfu.ru, http://orcid.org/0000-0002-2441-6209
[2]yarusova_10@mail.ru, http://orcid.org/0000-0002-1500-1319
[3]ivanov.np@dvfu.ru, http://orcid.org/0000-0002-7651-2091
[4]papynov.ek@dvfu.ru, http://orcid.org/0000-0002-1185-7718
[5]belov.aa@dvfu.ru, http://orcid.org/0000-0003-3120-819X
[6]geokhi@mail.ru, http://orcid.org/0000-0002-2159-8182

Abstract

A mesoporous calcium silicate ($CaSiO_3$) adsorbent was synthesized by alkaline hydrothermal conversion of boric acid production waste (borogypsum). The material demonstrated a high adsorption capacity for Co^{2+} ions. The capacity reached 220.8 mg/g. It was found that sorption proceeds predominantly via an ion exchange mechanism with the formation of a $CaCoSi_2O_6$ precursor. Dense (3.33 g/cm^3) ceramic matrices with high compressive strength (481 MPa) and microhardness (~7.54 GPa) were obtained by spark plasma sintering (SPS) at 1 000 °C. The cobalt leaching rate from the matrices was 2.04×10^{-7} g/(cm^2×day). This meets the requirements for solidified radioactive waste.

Keywords:

calcium silicate, cobalt-60 adsorption, solid-state matrices, spark plasma sintering, waste-to-waste

Funding:

Synthesis of the materials, spark plasma sintering of ceramics, and studies of structural and functional properties were carried out within the framework of State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, topic No.-2023-0003.

For citation:

Calcium silicate solid-state matrices from boric acid production waste for ^{60}Co removal and immobilization by spark plasma sintering / O. O. Shichalin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 64–67. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.010.

Введение

Проблема обезвреживания жидких радиоактивных отходов (ЖРО), содержащих долгоживущий радионуклид ^{60}Co, остается актуальной. Одним из перспективных методов является сорбционное концентрирование с последующей иммобилизацией радионуклидов в прочные керамические матрицы. Целью работы являлась оценка возможности использования матриц на основе силиката кальция, полученного гидротермальной конверсией отходов производства борной кислоты, для иммобилизации кобальта.

Экспериментальная часть

Исходный борогипс (ООО «ДХК Бор», г. Дальнегорск) представлял собой многокомпонентную систему $CaSO_4{\cdot}2H_2O$–SiO_2. Синтез $CaSiO_3$ проводили гидротермальной обработкой суспензии борогипса в растворе KOH (1,7 атм, 2 ч). Сорбцию Co^{2+} из растворов $CoCl_2$ изучали в статических условиях. Насыщенный кобальтом сорбент ($CaCoSi_2O_6$) консолидировали методом SPS на установке SPS-515S (Dr. Sinter LAB™, Япония) при температурах 800–1 000 °C, давлении 24,5 МПа и времени выдержки 5 мин. Характеризацию порошковых и керамических образцов проводили методами РФА, СЭМ-ЭДС, ИК-Фурье спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и аргона, рентгенофлуоресцентного анализа. Прочностные свойства и скорость выщелачивания определяли согласно ГОСТ Р 52126-2003 [1].

Результаты и обсуждение

Синтезированный адсорбент $CaSiO_3$ имел удельную поверхность 55,03 м^2/г и мезопористую структуру (рис. 1). По данным РФА и ЭДС, основными элементами являлись Ca и Si (мольное отношение Ca/Si = 1,1). Изотерма сорбции Co^{2+} относилась к H-типу по Жилю, что указывает на ионообменный механизм. Максимальная экспериментальная статическая обменная емкость составила 220,8 мг/г (3,742 ммоль/г). Насыщение сорбента ионами Co^{2+} приводило к значительному изменению морфологии и увеличению удельной поверхности до 331,5 м^2/г за счет образования микропор (табл. 1).

Кинетика уплотнения при ИПС показала, что окончательная консолидация материала происходит при 900–1 000 °C (рис. 2, *а*). По данным РФА, после спекания формировалась стабильная фаза $CaCoSi_2O_6$ (PDF #00-084-1288) (рис. 2, *б*). СЭМ-анализ подтвердил, что образцы, спеченные при 1 000 °C, имеют монолитную поверхность с минимальным количеством дефектов.

Механические свойства и скорость выщелачивания кобальта существенно зависели от температуры спекания (табл. 2). Оптимальные характеристики показали образцы, полученные при 1 000 °C: прочность на сжатие 481 МПа, плотность 3,33 г/см^3, скорость выщелачивания кобальта $2{,}04 \times 10^{-7}$ г/(см^2 × сут). Рассчитанный коэффициент диффузии (D_e) составил $1{,}07 \times 10^{-12}$ см^2/с, а индекс выщелачивания (L) — 11,81, что свидетельствует о высокой стабильности матриц.

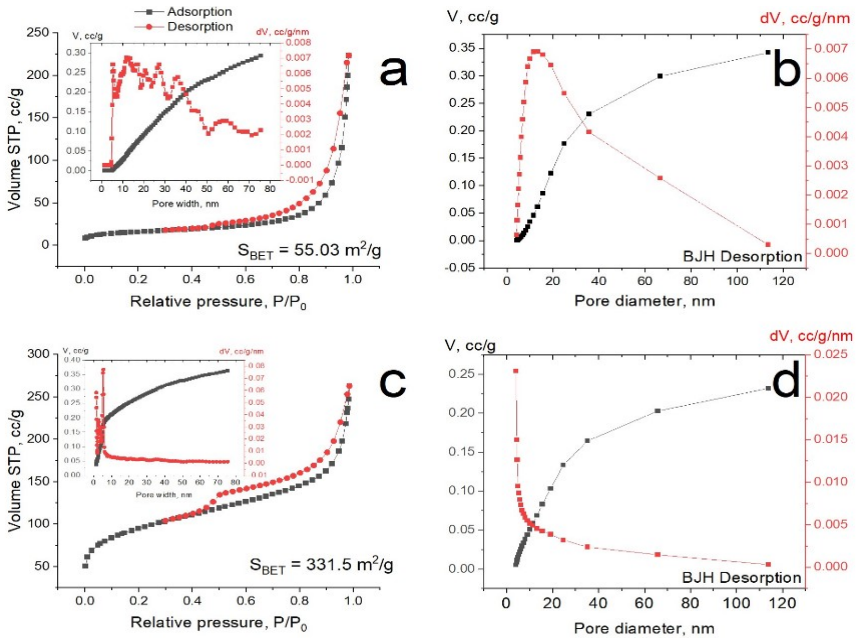


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2, распределения пор по размерам DFT (*a*, *c*) и распределения пор по размерам десорбции BJH (*b*, *d*) $CaSiO_3$ (*a*, *b*) и $CaCoSi_2O_6$ (*c*, *d*), полученных из отходов

Таблица 1

Сравнительная характеристика сорбционной емкости материалов по отношению к Co(II)

Адсорбент	*Q*, мг/г	Источник
Цеолитовый материал из золы-уноса	37,13	[2]
Мезопористый силикат кальция из золы-уноса	154,8	[3]
Гидроксиапатит из отходов яичной скорлупы	457,0	[4]
Модельный силикат кальция	195,7	[5]
$CaSiO_3$ из борогипса (данная работа)	220,8	—

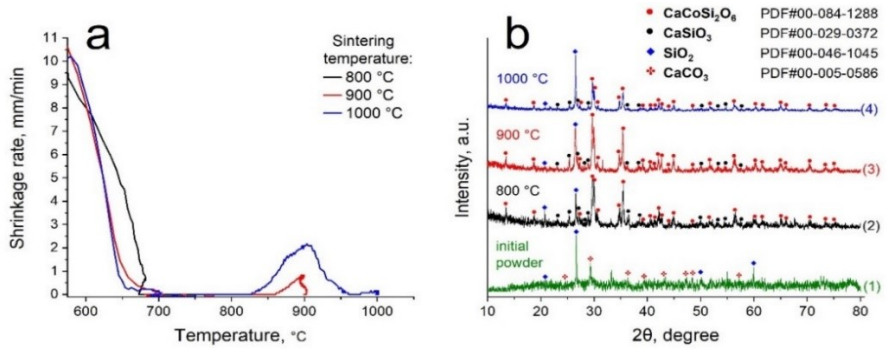


Рис. 2. Скорости усадки (*a*) и рентгеновские дифрактограммы (*b*) исходных порошков $CaCoSi_2O_6$ (*1*) и твердотельных матриц, полученных методом SPS при температуре 800 °C (*2*), 900 °C (*3*) и 1 000 °C (*4*)

Таблица 2

Физико-механические свойства матриц $CaCoSi_2O_6$и параметры выщелачивания

T, °C	Плотность, г/см^3	Прочность, МПа	Твердость, ГПа	*R* (Co), г/(см^2 × сут)	D_e, см^2/с	*L*
800	2,89	193	3,29	$1{,}08 \times 10^{-6}$	$2{,}50 \times 10^{-10}$	9,60
900	3,25	429	8,34	$8{,}19 \times 10^{-7}$	$4{,}85 \times 10^{-11}$	10,31
1 000	3,33	481	7,54	$2{,}04 \times 10^{-7}$	$1{,}07 \times 10^{-12}$	11,81

Заключение

Разработан метод получения мезопористого силиката кальция из отходов производства борной кислоты с высокой сорбционной емкостью по ионам Co^{2+} (220,8 мг/г). Методом искрового плазменного спекания при 1 000 °С получены высокоплотные и прочные керамические матрицы на основе фазы $CaCoSi_2O_6$. Низкая скорость выщелачивания кобальта и высокие физико-механические характеристики позволяют рассматривать данные матрицы как перспективный материал для иммобилизации радиоактивного ^{60}Co, соответствующий требованиям к отвержденным РАО. Технология сочетает утилизацию техногенных отходов и решение проблемы обезвреживания радиоактивных отходов.

Список источников

1. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической стойкости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания.
2. Islam M. A., Morton D. W., Johnson B. B. et al. Opportunities and constraints of using the innovative adsorbents for the removal of cobalt(II) from wastewater: A review // Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 2018. Vol. 10. P. 435–456.
3. Shichalin O. O., Yarusova S. B., Ivanets A. I. et al. Synthesis and spark plasma sintering of solid-state matrices based on calcium silicate for ^{60}Co immobilization // J. Alloys Compd. 2022. Vol. 912. P. 165233.
4. Qi G., Lei X., Li L. et al. Preparation and evaluation of a mesoporous calcium-silicate material (MCSM) from coal fly ash for removal of Co(II) from wastewater // Chem. Eng. J. 2015. Vol. 279. P. 777–787.
5. Mignardi S., Archilletti L., Medeghini L., De Vito C. Valorization of Eggshell Biowaste for Sustainable Environmental Remediation // Sci. Rep. 2020. Vol. 10. P. 2436.

References

1. GOST R 52126-2003. Otkhody radioaktivnye. Opredelenie khimicheskoy stoykosti otverzhdennykh vysokoaktivnykh otkhodov metodom dlitel'nogo vyshchelachivaniya [Radioactive wastes. Determination of chemical durability of solidified high-level wastes by long-term leaching test]. (In Russ.).
2. Islam M. A., Morton D. W., Johnson B. B. et al. Opportunities and constraints of using the innovative adsorbents for the removal of cobalt(II) from wastewater: A review [Vozmozhnosti i ogranicheniya ispol'zovaniya innovatsionnykh adsorbentov dlya udaleniya kobal'ta(II) iz stochnykh vod: obzor]. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag*., 2018, vol. 10, pp. 435–456.
3. Shichalin O. O., Yarusova S. B., Ivanets A. I. et al. Synthesis and spark plasma sintering of solid-state matrices based on calcium silicate for ^{60}Co immobilization. *J. Alloys Compd*., 2022, vol. 912, p. 165233.
4. Qi G., Lei X., Li L. et al. Preparation and evaluation of a mesoporous calcium-silicate material (MCSM) from coal fly ash for removal of Co(II) from wastewater. *Chem. Eng. J*., 2015, vol. 279, pp. 777–787.
5. Mignardi S., Archilletti L., Medeghini L., De Vito C. Valorization of Eggshell Biowaste for Sustainable Environmental Remediation. *Sci. Rep*., 2020, vol. 10, p. 2436.

Информация об авторах

О. О. Шичалин — кандидат химических наук, научный сотрудник;
С. Б. Ярусова — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник,
Н. П. Иванов — младший научный сотрудник;
Е. К. Папынов — кандидат химических наук, руководитель проекта;
А. А. Белов — кандидат химических наук, младший научный сотрудник;
И. Г. Тананаев — академик РАН, доктор химических наук, профессор, заместитель генерального директора по научной работе, директор.

Information about the authors

O. O. Shichalin — PhD (Chemistry), Researcher;
S. B. Yarusova — PhD (Chemistry), Researcher;
N. P. Ivanov — Research Assistant;
E. K. Papynov — PhD (Chemistry), Project Lead;
A. A. Belov — PhD (Chemistry), Research Assistant;
I. G. Tananaev — Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), DSc (Chemistry), Professor, Deputy General Director for Research / Director.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 22.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.

Научная статья
УДК 621.039.7
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.011

ИММОБИЛИЗАЦИЯ Cs-137 В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ, РОЛЬ ЦЕОЛИТА Na-Y И МЕТОД СИНТЕЗА

Олег Олегович Шичалин[1], Евгений Константинович Папынов[2], Антон Алексеевич Белов[3], Никита Павлович Иванов[4], Иван Гундарович Тананаев[5]
[1–4]Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
[1, 5]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В.Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]shichalin.oo@dvfu.ru, http://orcid.org/0000-0002-2441-6209
[2]papynov.ek@dvfu.ru, http://orcid.org/0000-0002-1185-7718
[3]belov.aa@dvfu.ru, http://orcid.org/0000-0003-3120-819X
[4]ivanov.np@dvfu.ru, http://orcid.org/0000-0002-7651-2091
[5]geokhi@mail.ru, http://orcid.org/0000-0002-2159-8182

Аннотация

Проблема обезвреживания жидких радиоактивных отходов (ЖРО) является одной из ключевых в ядерной энергетике. Исследована иммобилизация высокоактивного радионуклида ^{137}Cs в керамические матрицы на основе цеолита NaY, предварительно насыщенного цезием. Сравнивались четыре метода консолидации: холодное прессование с последующим спеканием (CPS), CPS с микроволновым нагревом (MW), горячее прессование (HP) и искровое плазменное спекание (SPS). Установлено, что метод SPS при 1 000 °C и времени выдержки 5 мин позволяет получить керамику с наивысшими функциональными характеристиками: скорость выщелачивания ионов Cs^+ составила $2{,}3\cdot10^{-8}$ г/(см^2·сут), микротвердость — 619 HV, плотность — 2,721 г/см^3. Высокие показатели обусловлены формированием однородной мелкозернистой структуры с изоструктурными фазами поллуцита $CsAlSiO_4$ и нефелина $Na_8Al_4Si_4O_{18}$ кубической сингонии. Метод HP также показал сокращение времени обработки до 5 мин и высокую микротвердость (587 HV), однако скорость выщелачивания была на два порядка выше. Методы CPS и MW не привели к значительному улучшению свойств по сравнению с SPS. Полученные SPS-керамики соответствуют требованиям международного стандарта ISO 6961:1982.

Ключевые слова:

цеолит NaY, радионуклид цезия-137, алюмосиликатные матрицы, иммобилизация, искровое плазменное спекание, скорость выщелачивания

Финансирование:

синтез материалов, искровое плазменное спекание керамики и исследования структурных и функциональных свойств были выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме № FZNS-2023-0003.

Для цитирования:

Иммобилизация Cs-137 в алюмосиликатных матрицах, роль цеолита Na-Y и метод синтеза / О. О. Шичалин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 68–72. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.011.

Original article

IMMOBILIZATION OF Cs-137 IN ALUMINOSILICATE MATRICES: THE ROLE OF Na-Y ZEOLITE AND SYNTHESIS METHODS

Oleg O. Shichalin[1], Evgenii K. Papynov[2], Anton A. Belov[3], Nikita P. Ivanov[4], Ivan G. Tananaev[5]
[1–4]Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
[1, 5]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[1]shichalin.oo@dvfu.ru, http://orcid.org/0000-0002-2441-6209
[2]papynov.ek@dvfu.ru, http://orcid.org/0000-0002-1185-7718
[3]belov.aa@dvfu.ru, http://orcid.org/0000-0003-3120-819X
[4]ivanov.np@dvfu.ru, http://orcid.org/0000-0002-7651-2091
[5]geokhi@mail.ru, http://orcid.org/0000-0002-2159-8182

Abstract

The problem of liquid radioactive waste (LRW) treatment is a key challenge in nuclear energy. This work investigates the immobilization of the high-activity radionuclide ^{137}Cs in ceramic matrices based on cesium-saturated NaY zeolite. Four consolidation methods were compared: cold pressing and sintering (CPS), CPS with microwave heating (MW), hot pressing (HP), and spark plasma sintering (SPS). It was found that the SPS method at 1000 °C and a holding time of 5 min makes it possible to obtain ceramics with the highest functional characteristics: the leaching rate of Cs^+ ions was $2.3 \cdot 10^{-8}$ g/(cm^2·day), microhardness – 619 HV, density – 2.721 g/cm^3. The high performance is due to the formation of a homogeneous fine-grained structure with isostructural phases of pollucite $CsAlSiO_4$ and nepheline $Na_8Al_4Si_4O_{18}$ of cubic syngony. The HP method also showed a reduction in processing time to 5 min and high microhardness (587 HV), but the leaching rate was two orders of magnitude higher. CPS and MW methods did not lead to a significant improvement in properties compared to SPS. The obtained SPS ceramics meet the requirements of the international standard ISO 6961:1982.

Keywords:

NaY zeolite, cesium-137 radionuclide, aluminosilicate matrices, immobilization, spark plasma sintering, leaching rate

Funding:

Synthesis of the materials, spark plasma sintering of ceramics, and studies of structural and functional properties were carried out within the framework of State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, topic No.-2023-0003.

For citation:

Immobilization of Cs-137 in aluminosilicate matrices: The role of Na-Y zeolite and synthesis methods / O. O. Shichalin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 68–72. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.011.

Введение

Радионуклид ^{137}Cs является одним из наиболее опасных компонентов ЖРО из-за его длительного периода полураспада (30,17 лет), высокой удельной активности и высокой экологической подвижности [1; 2]. Одним из наиболее эффективных методов финального обращения с такими отходами является их иммобилизация в стойкие керамические матрицы [3; 4]. Цеолиты, в частности NaY типа фожазит, являются перспективными сорбентами-прекурсорами для иммобилизации цезия благодаря высокой сорбционной емкости и способности при термообработке трансформироваться в прочные алюмосиликатные фазы, такие как поллуцит ($CsAlSiO_4$) и нефелин ($NaAlSiO_4$) [5; 6]. Однако свойства конечного керамического продукта критически зависят от метода консолидации порошкового прекурсора. В данной работе проведено сравнительное исследование влияния различных методов спекания (CPS, MW, HP, SPS) на фазовый состав, микроструктуру, физико-механические свойства и гидролитическую стойкость керамических матриц на основе цеолита NaY, насыщенного цезием.

Материалы и методы

Наноразмерный порошок цеолита NaY был синтезирован гидротермальным методом при 110 °C [7]. Насыщение цезием проводили из модельного раствора NaCl (5 г/л) в течение 24 ч. Консолидацию проводили четырьмя методами: 1) CPS — холодное прессование при 200 МПа с последующим спеканием в муфельной печи при 1 000 °C в течение 1–5 ч; 2) MW — холодное прессование при 200 МПа с последующим микроволновым спеканием при 1 000 °C в течение 0,5–1 ч; 3) HP — горячее прессование в графитовой пресс-форме при 1 000 °C, 57,3 МПа, 5 мин; 4) SPS — искровое плазменное спекание в установке SPS-515S при 800–1 000 °C, 57,3 МПа, 5 мин.

Фазовый состав изучали на дифрактометре Bruker D8 Advance, морфологию и элементный состав — на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Ultra 55 с EDX-анализатором. Микротвердость измеряли по Виккерсу (Shimadzu HMV-G-FA-D), прочность на сжатие — на универсальной испытательной машине (Shimadzu AG-X plus). Истинную плотность определяли гидростатическим взвешиванием. Гидролитическую стойкость оценивали по скорости выщелачивания ионов Cs^+ в дистиллированной воде в соответствии со стандартом ISO 6961:1982.

Результаты и обсуждение

Порошок цеолита NaY представлен агломератами размером 0,5–1 мкм, состоящими из первичных сферических частиц размером 20–40 нм (рис. 1). *In situ* XRD-анализ показал,

что термическое разложение цеолитной фазы и кристаллизация целевых фаз поллуцита и нефелина начинается выше 400 °C и завершается при 900–1 000 °C.

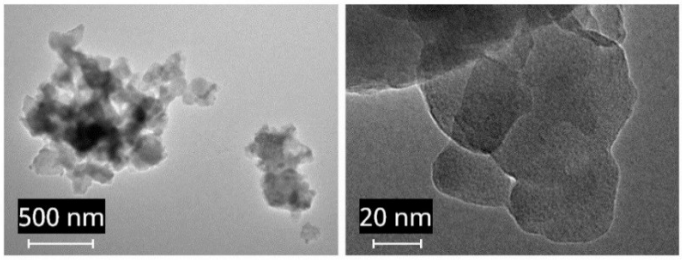


Рис. 1. TEM-микрофотографии исходного порошка цеолита NaY

Наибольшая эффективность консолидации достигнута методом SPS при 1 000 °C. Рентгенофазовый анализ показал образование изоструктурных фаз поллуцита $CsAlSiO_4$ (куб.) и нефелина $Na_8Al_4Si_4O_{18}$ (куб.) (рис. 2). SEM-анализ подтвердил формирование плотной, однородной, мелкозернистой структуры без видимых дефектов и равномерное распределение элементов Cs и Na (рис. 3).

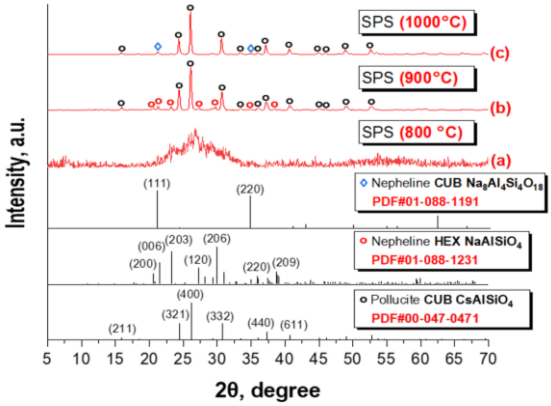


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных методом SPS при различных температурах

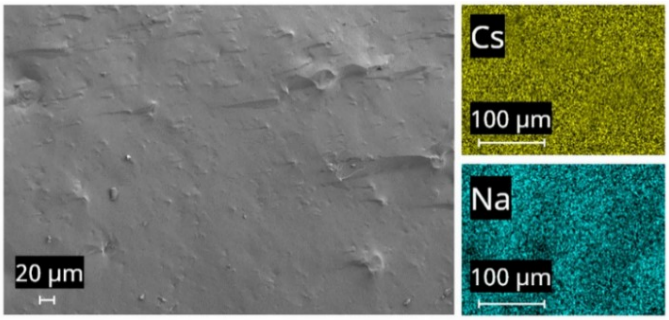


Рис. 3. SEM-изображение и EDX-карты распределения элементов для образца, полученного методом SPS при 900 °C

Для образцов, полученных методами CPS и MW, характерно наличие гексагональной фазы нефелина $NaAlSiO_4$, кристаллическая решетка которой отличается от кубической решетки поллуцита, что приводит к возникновению микронапряжений, дефектов на границах зерен и неоднородности распределения элементов. Метод HP позволил получить аморфную или низкокристаллическую структуру с относительно однородной поверхностью, но с самой низкой истинной плотностью (2,020 г/см^3).

Сравнение физико-химических свойств (таблица) демонстрирует явное преимущество метода SPS. Скорость выщелачивания ионов Cs^+ из SPS-керамики на два порядка ниже, чем у образцов, полученных другими методами, и соответствует самым строгим международным требованиям.

Сравнительные характеристики керамических матриц, полученных разными методами при 1 000 °C

Метод	Время, мин	Плотность, г/см³	Микротвердость, HV	$R(Cs^+)$, г/(см²·сут)
SPS	5	2,721	619	$2{,}3\cdot10^{-8}$
HP	5	2,020	587	$2{,}1\cdot10^{-6}$
CPS	60	2,655	479	$1{,}8\cdot10^{-6}$
MW	60	2,649	385	$1{,}6\cdot10^{-6}$

Заключение

Проведенное исследование демонстрирует, что искровое плазменное спекание (SPS) является наиболее эффективным методом консолидации керамических матриц на основе цеолита NaY для иммобилизации ^{137}Cs. Высокие скорости нагрева и приложенное давление позволяют за 5 мин при 900 °C получить высокоплотный (2,721 г/см^3), прочный (619 HV) и исключительно стойкий к выщелачиванию ($2{,}3\cdot10^{-8}$г/(см^2·сут)) материал с однородной мелкозернистой микроструктурой. Ключевым фактором является фазовое превращение нефелина в кубическую модификацию $Na_8Al_4Si_4O_{18}$, изоструктурную поллуциту, что минимизирует внутренние напряжения и дефекты. Горячее прессование (HP) является компромиссным методом, значительно сокращающим время обработки, но уступающим SPS по гидролитической стойкости. Традиционное спекание (CPS) и микроволновый нагрев (MW) не показали значительных преимуществ для решения данной задачи. Таким образом, SPS-технология является предпочтительной для создания высокостабильных керамических форм для надежного долговременного захоронения радиоактивных отходов.

Список источников

1. Li X. et al. Research on the remediation of cesium pollution by adsorption // Chemosphere. 2022. Vol. 308. P. 136445.
2. Liu H. et al. The latest research trends in the removal of cesium from radioactive wastewater // Sci. Total Environ. 2023. Vol. 869. P. 161664.
3. Marcial J. et al. Hanford Low-Activity Waste Vitrification: A Review // J. Hazard. Mater. 2023. Vol. 441. P. 132437.
4. Ojovan M.I., Yudintsev S.V. Glass, ceramic, and glass-crystalline matrices for HLW immobilisation // Open Ceram. 2023. Vol. 14. P. 100355.
5. Shichalin O. O. et al. Hydrothermal synthesis and spark plasma sintering of NaY zeolite as solid-state matrices for cesium-137 immobilization // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. Vol. 42. P. 3004–3014.
6. Ivanets A. et al. Composite metal phosphates for selective adsorption and immobilization of cesium, strontium, and cobalt radionuclides in ceramic matrices // J. Clean. Prod. 2022. Vol. 376. P. 134104.
7. Shichalin O. O. et al. Study of adsorption and immobilization of Cs+, Sr2+, Co2+, Pb2+, La3+ ions on Na-Faujasite zeolite transformed in solid state matrices // Sep. Purif. Technol. 2023. Vol. 332. P. 125662.

References

1. Li X., Xu G., Xia M., Liu X., Fan F., Dou J. Research on the remediation of cesium pollution by adsorption: Insights from bibliometric analysis. *Chemosphere*, 2022, Vol. 308, p. 136445.
2. Liu H., Tong L., Su M., Chen D., Song G., Zhou Y. The latest research trends in the removal of cesium from radioactive wastewater: A review based on data-driven and visual analysis. *Science of The Total Environment*, 2023, Vol. 869, p. 161664.
3. Marcial J., Riley B. J., Kruger A. A., Lonergan C. E., Vienna J. D. Hanford Low-Activity Waste Vitrification: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, Vol. 441, p. 132437.
4. Ojovan M. I., Yudintsev S. V. Glass, ceramic, and glass-crystalline matrices for HLW immobilisation. *Open Ceramics*, 2023, Vol. 14, p. 100355.
5. Shichalin O. O., Papynov E. K., Nepomnyushchaya V. A., Ivanets A. I., Belov A. A., Dran'kov A. N., Yarusova S. B., Buravlev I. Y., Tarabanova A. E., Fedorets A. N., Azon S. A., Kornakova Z. E., Budnitskiy S. Y., Tananaev I. G., Shi Y., Xiong Y., Wang H. Hydrothermal synthesis and spark plasma sintering of NaY zeolite as solid-state matrices for cesium-137 immobilization. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, Vol. 42, pp. 3004–3014.
6. Ivanets A., Shashkova I., Kitikova N., Dzikaya A., Nekrasova N., Milyutin V., Baigenzhenov O., Zaruba-Venhlinskaya K., Radkevich A. Composite metal phosphates for selective adsorption and immobilization of cesium, strontium, and cobalt radionuclides in ceramic matrices. *Journal of Cleaner Production*, 2022, Vol. 376, p. 134104.

7. Shichalin O. O., Papynov E. K., Ivanov N. P., Balanov M. I., Dran'kov A. N., Shkuratov A. L., Zarubina N. V., Fedorets A. N., Mayorov V. Y., Lembikov A. O., Shi Y., Tananaev I. G., Ivanets A. I. Study of adsorption and immobilization of Cs+, Sr2+, Co2+, Pb2+, La3+ ions on Na-Faujasite zeolite transformed in solid state matrices. *Separation and Purification Technology*, 2023, Vol. 332, p. 125662.

Информация об авторах

О. О. Шичалин — кандидат химических наук, научный сотрудник;
Е. К. Папынов — кандидат химических наук, руководитель проекта;
А. А. Белов — кандидат химических наук, младший научный сотрудник;
Н. П. Иванов— младший научный сотрудник;
И. Г. Тананаев — академик РАН, доктор химических наук, профессор, заместитель генерального директора по научной работе, директор.

Information about the authors

O. O. Shichalin — PhD (Chemistry), Researcher;
E. K. Papynov — PhD (Chemistry), Project Lead;
A. A. Belov — PhD (Chemistry), Research Assistant;
N. P. Ivanov — Research Assistant;
I. G. Tananaev — Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), DSc (Chemistry), Professor, Deputy General Director for Research / Director.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 22.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 73–76.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 73–76.

Научная статья
УДК 546.831.4:546.650:546.662:54.31:53.091:53.096:546.06
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.012

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ $Gd_2Zr_2O_7$ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПРЕКУРСОРА

Владимир Юрьевич Виноградов[1], Ольга Борисовна Щербина[2], Вадим Викторович Ефремов[3], Александр Михайлович Калинкин[4]
[1, 2, 4]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[3]Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]v.vinogradov@ksc.ru, https://orcid.org/0000–0002–3335–5778
[2]o.shcherbina@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0001-9591-0274
[3]v.efremov@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0003-2407-7304
[4]a.kalinkin@ksc.ru, http://orcid.org/0000–0002–3668–8578

Аннотация
Исследована возможность применения электроискрового спекания для получения керамик на основе цирконата гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ из гидроксидного прекурсора с применением механоактивации. Установлено, что применение предварительной механоактивации к гидроксидному прекурсору способствует улучшению механических характеристик керамик.

Ключевые слова:
цирконат гадолиния, керамика, механоактивация, прекурсор, электроискровое спекание
Благодарности:
авторы благодарят Д. В. Дудину и М. А. Есикова (Институт гидродинамики имени М. А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск) за помощь в получении керамики методом ЭИС.
Финансирование:
государственное задание по теме НИР № FMEZ–2025–0059.
Для цитирования:
Получение керамики $Gd_2Zr_2O_7$ методом электроискрового спекания с использованием механической активации прекурсора / В. Ю. Виноградов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 73–76. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.012.

Original article

PREPARATION OF $Gd_2Zr_2O_7$ CERAMICS BY SPARK PLASMA SINTERING USING MECHANICAL ACTIVATION OF A PRECURSOR

Vladimir Yu. Vinogradov[1], Olga B. Scherbina[2], Vadim V. Efremov[3], Alexander M. Kalinkin[4]
[1, 2, 4]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[3]Institute of Industrial Ecology Problems—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[1]v.vinogradov@ksc.ru, https://orcid.org/0000–0002–3335–5778
[2]o.shcherbina@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0001-9591-0274
[3]v.efremov@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0003-2407-7304
[4]a.kalinkin@ksc.ru, http://orcid.org/0000–0002–3668–8578

Abstract
The possibility of using spark sintering to obtain ceramics based on gadolinium zirconate $Gd_2Zr_2O_7$ from a hydroxide precursor with the participation of mechanical activation was investigated. It was found that the use of preliminary mechanical activation to the hydroxide precursor contributes to improving the mechanical characteristics of the ceramics.

Keywords:
gadolinium zirconate, ceramics, mechanical activation, precursor, spark plasma sintering

Acknowledgments:
The authors would like to thank D.V. Dudina and M.A. Esikov (Lavrentyev Institute of Hydrodynamics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk) for their assistance in producing ceramics using the SPS method.
Funding:
State assignment on the topic of research No. FMEZ–2025–0059.
For citation:
Preparation of $Gd_2Zr_2O_7$ ceramics by spark plasma sintering using mechanical activation of a precursor / V. Yu. Vinogradov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 73–76. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.012.

Цирконаты редкоземельных элементов (РЗЭ) с общей формулой $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln — катион РЗЭ) занимают важное место в современном материаловедении в связи с их уникальными физико-химическими свойствами [1; 2]. Керамики на основе цирконатов РЗЭ, в частности цирконата гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$, благодаря высокой температуре плавления (2 570 °C [3]), фазовой стабильности, большому коэффициенту термического расширения ($11{,}09\cdot10^{-6}$ K^{-1}) [2], низкой теплопроводности (1,5–2,0 Вт/(м·К) [4]), большой ионной проводимости (>1·10–3 См/см при 800 °C [5]), хорошей коррозионной устойчивости [2], сопротивлению к спеканию при высоких температурах и стойкостью к дефектам [6], являются перспективными термобарьерными покрытиями (ТБП) нового поколения для лопаток газотурбинных двигателей. Также цирконаты РЗЭ могут стать потенциальными материалами для создания катализаторов, сенсоров, ионных проводников с высокой кислород-ионной проводимостью и др. [1; 7–9]. Для синтеза $Gd_2Zr_2O_7$ с целью получения керамики на его основе применяют твердофазный способ и методы «мокрой химии» [1; 7; 8]. Более эффективным и прогрессивным, с учетом экологических требований, является использование механохимических методов с последующим применением различных способов консолидации полученных порошков, в частности электроискрового спекания (ЭИС). Такое сочетание различных процессов, помимо улучшения параметров синтеза (снижение времени, температуры, количества этапов термической обработки, устранение необходимости утилизации жидкофазных отходов), способствует получению наноразмерных порошков и керамик на их основе с повышенными физико-химическими и физико-механическими характеристиками. В данной работе методом ЭИС получена керамика на основе цирконата гадолиния, синтезированного из гидроксидного прекурсора с применением и без применения механоактивации (МА), а также изучены особенности микроструктуры и механические характеристики таких керамик.

Керамические образцы получали как из исходного, так и из МА-прекурсора $Gd_2Zr_2O_7$, полученного по методике, описанной в работе [10]. ЭИС проводили на установке SPS Labox 1575 apparatus (SINTER LAND Inc., Япония), скорость нагрева ~60 °/мин, 5 мин выдержка при давлении в 40 МПа. Микротвердость и модуль Юнга для керамик $Gd_2Zr_2O_7$ определены методом сравнительной склерометрии, микроструктура проанализирована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Для рентгенофазового анализа (РФА) использовали дифрактометр Rigaku Miniflex-600 (CuKα-излучение). Съемка рентгенограмм проводилась со скоростью 2° (2θ) в мин. Расчет по методу Ритвельда проводился с использованием программного обеспечения дифрактометра и электронной базы данных ICDD PDF–4+ 2021 г. ИК-спектры снимались на Фурье ИК-спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в таблетках KBr. Механические свойства керамических образцов $Gd_2Zr_2O_7$, приготовленных методом искрового плазменного спекания с предварительной механоактивацией исходных порошков и без нее, исследовали контактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера NanoSkan (FSBI TISNCM, Russia). Микроструктуру керамики керамических образцов $Gd_2Zr_2O_7$ анализировали с использованием сканирующей электронной микроскопии.

В работе впервые проведено сравнительное исследование микроструктуры и механических свойств керамик цирконата гадолиния, полученных методом ЭИС при 1 300 и 1 550 °C из гидроксидных прекурсоров, синтезированных без и с использованием МА. По данным РФА, все полученные керамики $Gd_2Zr_2O_7$ являются нанокристаллическими и имеют структуру флюорита.

Установлено что применение МА гидроксидного прекурсора позволяет повысить микротвердость, модуль Юнга, а также плотность получаемых керамик до значения, близкого к теоретическому [11].

Список источников

1. Teymourinia H. Advanced Rare Earth–Based Ceramic Nanomaterials. Chapter 4—Rare Earth Zirconate ($Re_2Zr_2O_7$) Ceramic Nanomaterials // Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials. 2022. P. 77−103.
2. Wang C., Guo L., Zhang Y., Zhao X., Ye F. Enhanced Thermal Expansion and Fracture Toughness of Sc_2O_3–doped $Gd_2Zr_2O_7$ Ceramics // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 10730–10735.
3. Karaulov A. G., Zoz E. I., Shlyakhova T. M. Structure and Properties of Refractories Based on Zirconia Stabilized by Gadolinium Oxide // Refract. Ind. Ceram. 1996. V. 37. P. 83–87.
4. Diaz-Guillen J. A., Dura O. J., Diaz-Guillen M. R., Bauer E., Lopez de la Torre M. A., Fuentes A. F. Thermophysical Properties of $Gd_2Zr_2O_7$ Powders Prepared by Mechanical Milling: Effect of Homovalent Gd^{3+} Substitution // J. Alloys Compd. 2015. V. 649. P. 1145−1150.
5. Diaz-Guillen J. A., Fuentes A. F., Diaz-Guillen M. R., Almanza J. M., Santamaria J., Leon C. The Effect of Homovalent A–site Substitutions on the Ionic Conductivity of Pyrochlore–type $Gd_2Zr_2O_7$ // J. Power. Sources. 2009. V. 186. P. 349−352.
6. Cao X. Q., Vassen R., Stöver D. Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24, Iss. 1. P. 1–10.
7. Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. Effect of the Precursor Nature and Preparation Mode on the Coarsening of $La_2Zr_2O_7$ Compounds // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 1197–1209.
8. Zinatloo-Ajabshir S., Salavati–Niasari M., Sobhari A., Zinatloo-Ajabshir Z. Rare Earth Zirconate Nanostructures: Recent Development on Preparation and Photocatalytic Applications // J. Alloys Compd. 2018. V. 767. P. 1164–1185.
9. Ewing R. C., Weber W. J., Lian J. Nuclear Waste Disposal–Pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear Waste Form for the Immobilization of Plutonium and “Minor” Actinides // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 5949–5971.
10. Kalinkin A. M., Vinogradov V. Yu., Kalinkina E. V., Nevedomskii V. N. Preparation of nanocrystalline $Gd_2Zr_2O_7$ from mechanically activated coprecipitated precursor // Chem. Pap. 2020. V. 74. P. 1161–1170.
11. Subramanian M., Aravamudan G., Subba Rao G. V. Oxide Pyrochlores—a Review // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15, Issue 2. P. 55–143.

References

1. Teymourinia H. Advanced Rare Earth–Based Ceramic Nanomaterials. Chapter 4—Rare Earth Zirconate ($Re_2Zr_2O_7$) Ceramic Nanomaterials. *Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials*, 2022, pp. 77−103.
2. Wang C., Guo L., Zhang Y., Zhao X., Ye F. Enhanced Thermal Expansion and Fracture Toughness of Sc_2O_3–doped $Gd_2Zr_2O_7$ Ceramics. *Ceram. Int*., 2015, V. 41, pp. 10730–10735.
3. Karaulov A. G., Zoz E. I., Shlyakhova T. M. Structure and Properties of Refractories Based on Zirconia Stabilized by Gadolinium Oxide. *Refract. Ind. Ceram*., 1996, V. 37, pp. 83–87.
4. Diaz-Guillen J. A., Dura O. J., Diaz-Guillen M. R., Bauer E., Lopez de la Torre M. A., Fuentes A. F. Thermophysical Properties of $Gd_2Zr_2O_7$ Powders Prepared by Mechanical Milling: Effect of Homovalent Gd^{3+} Substitution. *J. Alloys Compd*., 2015, V. 649, pp. 1145−1150.
5. Diaz-Guillen J. A., Fuentes A. F., Diaz-Guillen M. R., Almanza J. M., Santamaria J., Leon C. The Effect of Homovalent A–site Substitutions on the Ionic Conductivity of Pyrochlore–type $Gd_2Zr_2O_7$. *J. Power. Sources*, 2009, V. 186, pp. 349−352.
6. Cao X. Q., Vassen R., Stöver D. Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings. *J. Eur. Ceram. Soc*., 2004, V. 24, Iss. 1, pp. 1–10.
7. Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. Effect of the Precursor Nature and Preparation Mode on the Coarsening of $La_2Zr_2O_7$ Compounds. *Ceram. Int*., 2016, V. 42, pp. 1197–1209.
8. Zinatloo-Ajabshir S., Salavati-Niasari M., Sobhari A., Zinatloo-Ajabshir Z. Rare Earth Zirconate Nanostructures: Recent Development on Preparation and Photocatalytic Applications. *J. Alloys Compd*., 2018, V. 767, pp. 1164–1185.
9. Ewing R. C., Weber W. J., Lian J. Nuclear Waste Disposal–Pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear Waste Form for the Immobilization of Plutonium and “Minor” Actinides. *J. Appl. Phys*., 2004, V. 95, pp. 5949–5971.
10. Kalinkin A. M., Vinogradov V. Yu., Kalinkina E. V., Nevedomskii V. N. Preparation of nanocrystalline $Gd_2Zr_2O_7$ from mechanically activated coprecipitated precursor. *Chem. Pap*., 2020, V. 74, pp. 1161–1170.
11. Subramanian M., Aravamudan G., Subba Rao G. V. Oxide Pyrochlores—a Review. *Prog. Solid State Chem*., 1983, V. 15, Issue 2, pp. 55–143.

Информация об авторах

В. Ю. Виноградов — инженер-исследователь;
О. Б. Щербина — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
В. В. Ефремов — кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе;
А. М. Калинкин — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

V. Yu. Vinogradov — Research Engineer;
O. B. Scherbina — PhD (Engineering), Leading Researcher;
V. V. Efremov — PhD (Engineering), Deputy Director of Scientific Work;
A. M. Kalinkin — DSc (Chemistry), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.05.2025; одобрена после рецензирования 20.06.2025; принята к публикации 04.07.2025.
The article was submitted 30.05.2025; approved after reviewing 20.06.2025; accepted for publication 04.07.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 77–82.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 77–82.

Научная статья
УДК 546.34’882
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.013

АЦЕТАТНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЛЕГИРОВАННОЙ МАГНИЕМ И ГАДОЛИНИЕМ ШИХТЫ НИОБАТА ЛИТИЯ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ОПТИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА

Софья Михайловна Маслобоева[1], Лариса Геннадьевна Арутюнян[2], Михаил Николаевич Палатников[3]
[1, 2, 3]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]s.masloboeva@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9954-8479
[2]larisa7500@bk.ru, http://orcid.org/0000-0001-5145-764X
[3]m.palatnikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9686-0563

Аннотация

Предложена технологическая схема синтеза легированной одновременно магнием и гадолинием шихты ниобата лития. Определены условия получения монофазного продукта с заданной концентрацией легирующих примесей Mg и Gd. Изучены продукты термолиза ацетатных остатков. Качество синтезированной шихты $LiNbO_3$:Mg:Gd позволяет использовать ее для выращивания оптически однородных монокристаллов, которые могут найти применение в различных областях техники.

Ключевые слова:

ниобат лития, шихта, синтез, легирование, ацетатные комплексы

Для цитирования:

Маслобоева С. М., Арутюнян Л. Г., Палатников М. Н. Ацетатный метод синтеза легированной магнием и гадолинием шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов оптического качества // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 77–82. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.013.

Original article

ACETATE METHOD FOR SYNTHESIS OF MAGNESIUM AND GADOLINIUM-DOPED LITHIUM NIOBATE CHARGE FOR GROWING OPTICAL-QUALITY SINGLE CRYSTALS

Sofya M. Masloboeva[1], Larisa G. Arutyunyan[2], Mikhail N. Palatnikov[3]
[1, 2, 3]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
[1]s.masloboeva@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9954-8479
[2]larisa7500@bk.ru, http://orcid.org/0000-0001-5145-764X
[3]m.palatnikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9686-0563

Abstract

A process flow chart for the synthesis of lithium niobate charge doped simultaneously with magnesium and gadolinium has been proposed.The conditions for obtaining a single-phase product with a given concentration of Mg and Gd dopants have been determined. The products of thermolysis of acetate residues have been studied. The quality of the synthesized LiNbO3:Mg:Gd mixture makes it possible to use it for growing optically homogeneous single crystals, which can find application in various fields of technology.

Keywords:

lithium niobate, charge, synthesis, doping, acetate complexes

For citation:

Masloboeva S. M., Arutyunyan L. G., Palatnikov M. N. Acetate method for synthesis of magnesium and gadolinium-doped lithium niobate charge for growing optical-quality single crystals // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 77–82. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.013.

Введение

Монокристаллы ниобата лития ($LiNbO_3$) относятся к сегнетоэлектрическим материалам, к качеству которых предъявляются высокие требования. Для расширения областей применения кристаллов важным является улучшение и модифицирование их свойств за счет легирования металлическими

и неметаллическими примесями. Несомненный интерес представляют кристаллы $LiNbO_3$, легированные одновременно несколькими элементами, однако число работ, посвященных исследованиям кристаллов $LiNbO_3$ двойного легирования достаточно ограничено [1–11]. На оптическую однородность и лазерную прочность кристаллов $LiNbO_3$ существенное влияние оказывают способы синтеза шихты ниобата лития, легированной одновременно двумя примесями и используемой для выращивания монокристаллов. В работе [12] авторы описывают различные методы ввода одной примеси в шихту $LiNbO_3$.

Цель данного исследования заключается в разработке жидкофазного способа получения из ниобийсодержащего раствора монофазной шихты ниобата лития конгруэнтного состава, легированной одновременно в заданном количестве магнием и гадолинием.

Методика эксперимента

Шихту ниобата лития, легированную магнием и гадолинием $LiNbO_3$:Mg:Gd, синтезировали в соответствии с разработанной технологической схемой, приведенной на рис. 1. В высокочистый Nb-содержащий раствор (реэкстракт) вводили примесь магния в виде оксида MgO(ос. ч.), исходя из расчетного значения концентрации Mg в синтезируемой шихте $LiNbO_3$, при этом брался избыток оксида магния 3 %. Далее осуществляли аммиачное осаждение гидроксидов до pH = 11–12. Образовавшуюся пульпу отфильтровывали на нутч-фильтре и затем осадок репульпацией трехкратно промывали деионизированной водой от ионов фтора при соотношении твердой и жидкой фаз $T:V_ж$ = 1:3. После сушки при 90 °C гидроксидный остаток (влажностью ~65 %) смешивали при $T:V_ж$ = 1:(1–2) с растворами ацетатов Gd и Li заданной концентрации и осуществляли перемешивание в течение 3 ч. Полученную пульпу упаривали до вязкого состояния, сушили при 140 °C и прокаливали при 1100 °C в течение 3 ч. $Li(CH_3COO)$ готовили из Li_2CO_3(ос. ч.) и раствора уксусной кислоты CH_3COOH(ос. ч.). Концентрация Li рассчитывалась исходя из мольного отношения [Li]/[Nb] = 0,946, что соответствовало составу конгруэнтного плавления $LiNbO_3$. $Gd(CH_3COO)_3$ получали путем растворения в рассчитанном количестве оксида Gd_2O_3(ос. ч) в растворе CH_3COOH(ос. ч.). Синтез шихты проводили из расчета содержания Mg в $LiNbO_3$:Mg:Gd 1,0 мас. %, а Gd — от 0,1 до 1 мас. %.

Количественное содержание ниобия в исходных растворах и шихте ниобата лития (после ее перевода в раствор) определяли гравиметрическим методом, фторид-ионов — потенциометрическим на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭВЛ-1М3. Фтор в легированной шихте ниобата лития определяли методом пирогидролиза. Концентрацию неконтролируемых катионных примесей (Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al, Ca, Si,Ta) в шихте $LiNbO_3$ определяли методом спектрального анализа на приборе ДФС-13. Концентрацию легирующих примесей, а также Li — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Optima 8300 ИСП-АЭС с предварительным переводом твердых образцов в раствор.

Синхронный термический анализ (СТА), включающий одновременное проведение дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ), осуществляли на синхронном анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале температур 25–1250 °C при скорости нагрева образцов 10 град/мин в воздушной атмосфере.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика 2 град·мин$^{-1}$ (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор). Для идентификации фаз использовали базу данных “JCPDS-ICDD 2002” (Международный центр дифракционных данных).

Результаты

Результаты АЭС-ИСП свидетельствуют, что при выбранных оптимальных условиях в пределах погрешности используемого метода анализа во всех исследованных образцах синтезированной шихты $LiNbO_3$:Mg:Gd концентрации Mg и Gd соответствуют заданным значениям (таблица). Потери магния с фильтратами и промывными водами не превышают 3 %, что компенсируется избытком MgO, вводимым в соответствии с разработанной методикой получения шихты.

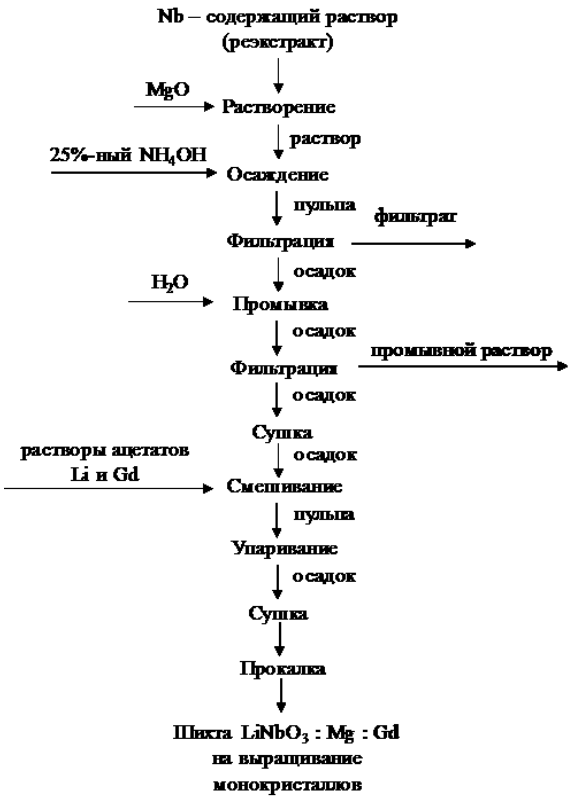


Рис. 1. Технологическая схема получения монофазной легированной одновременно магнием и гадолинием шихты ниобата лития $LiNbO_3$:Mg:Gd

Концентрация легирующих примесей в шихте $LiNbO_3$:Mg:Gd

Образец	Концентрация Mg, мас. %		Концентрация Gd, мас. %	
	заданная	по анализу	заданная	по анализу
1	1,0	0,95	0,1	0,11
2		0,98	0,5	0,49
3		0,93	1,0	0,96

Концентрация фтора в $LiNbO_3$:Mg:Gd находится ниже предела чувствительности используемого метода анализа ([F] $<1\cdot10^{-3}$ мас. %).

Все образцы шихты отвечают составу конгруэнтного плавления, т. к. по данным химического и АЭС-ИСП анализов концентрации [Nb] = 61,5 – 61,8 мас. %, [Li] = 4,7 – 4,9 мас. % соответственно.

По содержанию катионных микропримесей в $LiNbO_3$:Mg:Gd шихта относится к высокочистой, что подтверждается результатами спектрального анализа, мас. %: Pb, Ni, Cr, Co, V, Ti, Fe, Al $< 2\cdot10^{-4}$; Ca, Si $< 1\cdot10^{-3}$; Ta $< 1\cdot10^{-2}$.

На рисунке 2 для образца с расчетным содержанием в шихте [Mg] = 1,0 мас. % и [Gd] = 0,5 мас. % приведены кривые термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) ацетатного ниобийсодержащего остатка, полученного после его сушки при 90 °С. Данные термического анализа свидетельствуют, что до ~105 °С наблюдается два эндотермических эффекта, которые связаны с удалением кристаллизационной воды. При последующем нагревании происходит образование ацетатных комплексов металлов. В этой области температур происходит основная потеря массы. Экзотермический эффект при ~332,5 °С характеризует горение уксусного ангидрида. В области температур ~400–500 °С практически не происходит убыли массы, и наблюдаемые экзоэффекты, по-видимому, связаны с процессами

окисления образующихся продуктов. При дальнейшем повышении температуры происходит образование соединений лития с ниобием, потеря массы незначительна и полностью отсутствует при температуре выше 1 100 °С.

Результаты РФА показывают, что при температурах выше 850 °С в реагирующей смеси присутствуют в основном фазы $LiNbO_3$, $LiNb_3O_8$ и возможно некоторое количество Nb_2O_5. Процесс образования $LiNbO_3$ протекает очень медленно и только при прокаливании ацетатного остатка в течение 3 ч при 1 100 °С получается монофазная шихта $LiNbO_3$ (рис. 3).

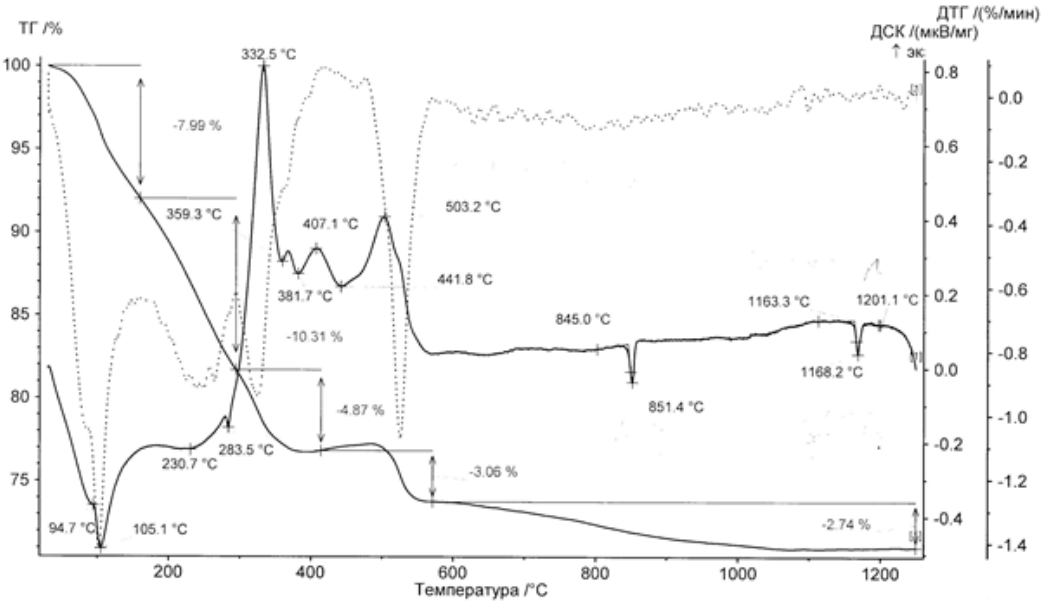


Рис. 2. Результаты термического анализа ацетатного синтеза шихты $LiNbO_3$:Mg:Gd

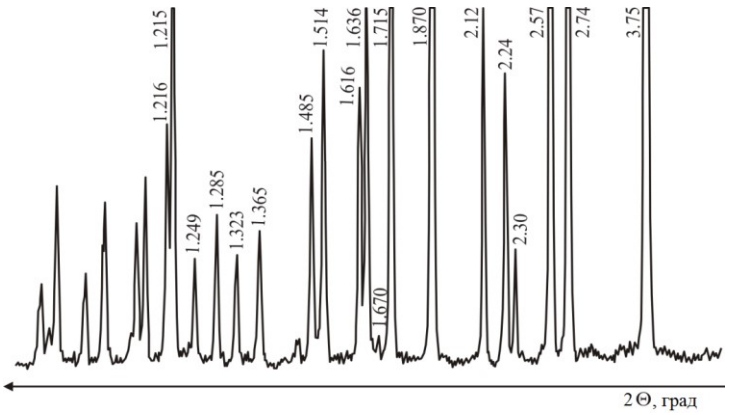


Рис. 3. Дифрактограмма шихты $LiNbO_3$:Mg:Gd, синтезированной жидкофазным методом при 1 100 °С. 2θ — угол Брэгга (град)

Исходя из полученных результатов, шихта $LiNbO_3$:Mg:Gd, синтезированная в соответствии с разработанной технологической схемой, удовлетворяет всем требованиям, необходимым для ее использования при выращивании монокристаллов ниобата лития двойного легирования методом Чохральского.

Выводы

В соответствии с проведенными исследованиями разработана технологическая схема жидкофазного синтеза легированной в заданном количестве двумя примесями магнием и гадолинием шихты ниобата

лития с определением оптимальных условий на каждой стадии осуществляемых процессов. Получена монофазная высокочистая шихта $LiNbO_3$:Mg:Gd, которая может быть использована для выращивания монокристаллов оптического качества. Результаты важны при выборе промышленной технологии получения кристаллов ниобата лития с улучшенными электрофизическими и оптическими свойствами для различных областей техники с более высоким экономическим эффектом.

Список источников

1. Yang C., Tu X., Wang S., Xiong K., Chen Y., Zheng Y., Shi E. Growth and properties of Pr^{3+} doped $LiNbO_3$ crystal with Mg^{2+} incorporation: A potential material for quasi-parametric chirped pulse amplification // Optical Materials. 2020. Vol. 105. P. 109893. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109893.
2. Маслобоева С. М., Бирюкова И. В., Палатников М. Н., Теплякова Н. А. Получение и исследование кристаллов ниобата лития, легированных магнием и цинком // ЖНХ. 2020. Т. 65, № 6. С. 856–864. doi:10.31857/S0044457X20060100. 65. N 6. P. 924-931. doi: 10.1134/S0036023620060108].
3. Mkhitaryan N., Zaraket J., Kokanyan N., Kokanyan E, Aillerie M. Electro-optic properties of singly and doubly doped lithium niobate crystal by rare earth elements for optoelectronic and laser applications // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2019. Vol. 85. P. 30502. https://doi.org/10.1051/epjap/2019180317.
4. Zhang T., Wang B., Ling F. R., Fang Sh. Q., Xu Y. H. Growth and optical property of Mg, Fe co-doped near-stoichiometric $LiNbO_3$ crystal // Materials Chemistry and Physics. 2004. V. 83. P. 350–353.
5. Fan Y., Xu C., Xia S., Guan C., Cao L., He Q., Jin G. Growth and spectroscopic characterization of Zr:Fe:$LiNbO_3$ crystals with various Li/Nb ratios // J. Crystal Growth. 2010. Vol. 312. P. 1875–1878. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.03.001.
6. Строганова Е. В., Галуцкий В. В., Налбантов Н. Н., Козин А. С. Спектрально-люминесцентные характеристики градиентно активированных кристаллов $LiNbO_3$ с концентрационными профилями ионов Yb^{3+} и Er^{3+} // Автометрия. 2017. Т. 53, № 1. С. 94–99. https://doi.org/10.15372/AUT20170111.
7. Zhen X., Wang R., Zheng W., Zhao L., Xu Yu. Optical Properties of Zn,Er-Codoped Li-rich $LiNbO_3$ Crystal // Proc. SPIE. Optoelectr., Mater., Devices Commun. 2001. Vol. 4580. P. 548–550. https://doi.org/10.1117/12.445013.
8. Pernas P. L., Hernandez M. J., Ruız E., Cantelar E., Nevado R., Morant C., Lifante G., Cusso F. Zn-Vapor Diffused Er:Yb:$LiNbO_3$ Channel Waveguides Fabricated by Means of SiO Electron Cyclotron Resonance Plasma Deposition // Appl. Surf. Sci. 2000. Vol. 161. P. 123–134. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00147-1.
9. Kovacs L., Rebouta L., Soares J.C., Da Silva M.F. Lattice site of Er in $LiNbO_3$:Mg, Er crystals // Radiation Effects and Defects in Solids. 1991. Vol. 119–121, № 1. P. 445–450. https://doi.org/10.1080/10420159108224918.
10. Yang W. S., Suh S. J., Yoon D. H. Growth and characterization of MgO:Er:$LiNbO_3$ single crystal fibers // Journal of Materials Science Letters. 2002. Vol. 21. P. 1227–1229. https://doi.org/10.1023/A:1016580715595.
11. Du W-Y, Zhang Zi-Bo, Ren Sh., Wong W.H., Yu D.Y., Pun E., Zhang De-L. Electro-optic property of Mg^{2+}/Er^{3+}-Codoped $LiNbO_3$ crystal: Mg^{2+} concentration thereshold effect // J. Am. Ceram. Soc. 2017. Vol. 100. P. 286–292. doi:10.1111/jace.14574.
12. Маслобоева С. М., Палатников М. Н., Арутюнян Л. Г., Иваненко Д. В. Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов // Известия СПбГТИ(ТУ). 2017. 38(64). С. 34–43.

References

1. Yang C., Tu X., Wang S., Xiong K., Chen Y., Zheng Y., Shi E. Growth and properties of Pr^{3+} doped $LiNbO_3$ crystal with Mg^{2+} incorporation: A potential material for quasi-parametric chirped pulse amplification. *Optical Materials*, 2020, Vol. 105, p. 109893. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109893.
2. Masloboeva S. M., Biryukova I. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A. Poluchenie i issledovanie kristallov niobata litiya, legirovannyh magniem i cinkom [Obtaining and studying lithium niobate crystals doped with magnesium and zinc]. *Zhurnal neorganicheskoj himii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 2020, Vol. 65, No 6. pp. 856–864. (In Russ.).
3. Mkhitaryan N., Zaraket J., Kokanyan N., Kokanyan E, Aillerie M. Electro-optic properties of singly and doubly doped lithium niobate crystal by rare earth elements for optoelectronic and laser applications. *Eur. Phys. J. Appl. Phys*., 2019, Vol. 85, p. 30502. https://doi.org/10.1051/epjap/2019180317.
4. Zhang T., Wang B., Ling F. R., Fang Sh. Q., Xu Y. H. Growth and optical property of Mg, Fe co-doped near-stoichiometric $LiNbO_3$ crystal. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, Vol. 83, pp. 350–353.
5. Fan Y., Xu C., Xia S., Guan C., Cao L., He Q., Jin G. Growth and spectroscopic characterization of Zr:Fe:$LiNbO_3$ crystals with various Li/Nb ratios. *J. Crystal Growth*., 2010, Vol. 312, pp. 1875–1878. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.03.001.

6. Stroganova E. V., Galuckij V. V., Nalbantov N. N., Kozin A. S. Spektral'no-lyuminescentnye harakteristiki gradientno aktivirovannyh kristallov $LiNbO_3$ s koncentracionnymi profilyami ionov Yb^{3+} i Er^{3+} [Spectral-lyuminescent characteristics of gradiently activated $LiNbO_3$ crystals with concentration profiles of Yb^{3+} and Er^{3+} ions]. *Avtometriy*a [Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing], 2017, Vol. 53, No 1, pp. 94–99. (In Russ.).
7. Zhen X., Wang R., Zheng W., Zhao L., Xu Yu. Optical Properties of Zn,Er-Codoped Li-rich $LiNbO_3$ Crystal. *Proc. SPIE. Optoelectr., Mater., Devices Commun*., 2001, Vol. 4580, pp. 548–550. https://doi.org/10.1117/12.445013.
8. Pernas P. L., Hernandez M. J., Ruız E., Cantelar E., Nevado R., Morant C., Lifante G., Cusso F. Zn-Vapor Diffused Er:Yb:$LiNbO_3$ Channel Waveguides Fabricated by Means of SiO Electron Cyclotron Resonance Plasma Deposition. *Appl. Surf. Sci*., 2000, Vol. 161, pp. 123–134. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00147-1.
9. Kovacs L., Rebouta L., Soares J. C., Da Silva M. F. Lattice site of Er in $LiNbO_3$:Mg, Er crystals. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1991, Vol. 119–121, no. 1, pp. 445–450. https://doi.org/10.1080/10420159108224918.
10. Yang W. S., Suh S. J., Yoon D. H. Growth and characterization of MgO:Er:$LiNbO_3$ single crystal fibers. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, Vol. 21, pp. 1227–1229. https://doi.org/10.1023/A:1016580715595.
11. Du W-Y, Zhang Zi-Bo, Ren Sh., Wong W. H., Yu D. Y., Pun E., Zhang De-L. Electro-optic property of Mg^{2+}/Er^{3+}-Codoped $LiNbO_3$ crystal: Mg^{2+} concentration thereshold effect. *J. Am. Ceram. Soc*., 2017, Vol. 100, pp. 286–292. doi:10.1111/jace.14574.
12. Masloboeva S. M., Palatnikov M. N., Arutyunyan L. G., Ivanenko D. V. Metody polucheniya legirovannoj shihty niobata litiya dlya vyrashchivaniya monokristallov [Methods for obtaining alloyed lithium niobate charge for growing single crystals]. *Izvestiya SPbGTI(TU)* [Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)], 2017, 38 (64), pp. 34–43. (In Russ.).

Информация об авторах

С. М. Маслобоева — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
Л. Г. Арутюнян — ведущий инженер;
М. Н. Палатников — доктор технических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

S. M. Masloboeva — PhD (Engineering), Lead Researcher;
L. G. Arutyunyan — Lead Engineer;
M. N. Palatnikov — DSc (Engineering), Head of Laboratory.

Статья поступила в редакцию 26.06.2025; одобрена после рецензирования 17.07.2025; принята к публикации 31.07.2025.
The article was submitted 26.06.2025; approved after reviewing 17.07.2025; accepted for publication 31.07.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 83–88.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 83–88.

Научная статья
УДК 666.3.019
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.014

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА ГОДНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

Алексей Валерьевич Медведев[1], Дмитрий Викторович Харитонов[2], Антонина Александровна Анашкина[3], Екатерина Валерьевна Маслова[4], Павел Васильевич Коваленко[5]
[1–5]АО «ОНПП “Технология”» имени А. Г. Ромашина», Обнинск, Россия
[1]medvedevav@technologiya.ru
[2]haritonovdv@technologiya.ru
[3, 4, 5]info@technologiya.ru

Аннотация
Изложены результаты исследований способа увеличения выхода годных высокотехнологичных крупногабаритных изделий из кварцевой керамики в условиях серийного производства посредством доработки поверхностных дефектов.
Ключевые слова:
кварцевая керамика, поверхностные дефекты керамики, трещины на дефектах
Для цитирования:
Исследование способа увеличения выхода годных изделий из кварцевой керамики / А. В. Медведев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 83–88. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.014.

Original article

RESEARCH OF THE WAY OF INCREASE IN THE EXIT OF EFFECTIVE ARTICLES FROM QUARTZ CERAMICS

Aleksey V. Medvedev[1], Dmitry V. Kharitonov[2], Antonina A. Anashkina[3], Ekaterina V. Maslova[4], Pavel V. Kovalenko[5]
[1–5]JSC A. G. Romashin Obninsk Research and Production Enterprise “Technology” (ORPE “Technology”), Obninsk, Russia
[1]medvedevav@technologiya.ru
[2]haritonovdv@technologiya.ru
[3, 4, 5]info@technologiya.ru

Abstract
The paper presents results of researches of way of increase in exit of effective hi-tech large-size articles from quartz ceramics in the conditions of mass production by means of completion of surface defects are stated.
Keywords:
quartz ceramics, surface defects of ceramics, cracks on defects
For citation:
Research of the way of increase in the exit of effective articles from quartz ceramics / A. V. Medvedev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 83–88. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.014.

Введение

С середины XX в, кварцевая керамика, благодаря сочетанию уникальных свойств (механическая прочность, термостойкость, температурная стабильность диэлектрических характеристик, теплозащитные функции), находит все более широкое применение в различных областях техники, в том числе в составе высокотехнологичных наукоемких изделий, выполняющих ответственные функции в сложных технических системах. В связи с этим совершенствование технологии получения керамических изделий, направленное на снижение дефектов структуры и поверхностного слоя, является актуальной научно-технической задачей.

В последние годы в связи с увеличением потребности в изделиях из кварцевой керамики перед предприятиями-производителями стоит сложная задача по снижению технологических (производственных) потерь и увеличению выхода годной продукции. Для решения этой задачи проведены комплексные мероприятия по анализу причин появления технологических потерь на всех ключевых стадиях технологического процесса.

Традиционно для получения изделий из кварцевой керамики применяют метод шликерного литья в гипсовые формы. Метод является технологически отработанным и имеет множество преимуществ: применение для изготовления изделий различного назначения и формы; экономический фактор вследствие использования доступных и недорогостоящих материалов для процесса (гипс, вода и небольшой процент химических добавок для стабилизации суспензии) [1]. Несмотря на это, у данного метода имеются и существенные недостатки: низкая производительность вследствие длительности процесса, ограниченный срок службы гипсовых форм (25–40 отливок), неравномерность свойств заготовок как по высоте, так и по объему, флуктуация тепловой энергии в объеме заготовки во время процессов сушки и обжига вызывает локальные усадки, приводящие к возникновению растягивающих напряжений. Указанные факторы являются одними из основных причин появления пор, трещин и других дефектов на этапе структурообразования материала, которые чаще всего обнаруживаются на полностью обработанной керамической детали методом визуально-оптического контроля [2].

Задача снижения количества дефектов керамических изделий достигалась за счет дорогостоящих и длительных экспериментов по совершенствованию технологии на всех этапах изготовления, отработки и внедрения методов неразрушающего контроля. Разработанные и внедренные в настоящее время методы оптимизации технологии получения изделий, в том числе и мероприятия организационного характера, позволили значительно (в несколько раз) увеличить производительность. Таким образом, совершенствование технологии получения изделий из кварцевой керамики подошло к пределу своих возможностей. Для поиска альтернативных путей увеличения выхода годных изделий был проведен анализ брака, выявляемого на различных стадиях технологического процесса, исследовано его влияние на работоспособность изделия и осуществлен поиск возможных путей его устранения.

На операции механической обработки вскрываются все виды брака, заложенные на предыдущих операциях. Виды дефектов, вскрывшиеся на операции механической обработки, представлены в таблице и на диаграмме (рис. 1).

Виды дефектов в процессе изготовления изделий

Вид дефектов	Количество, %
Трещины	50
Трещина по включениям	36
Включение	10
Прочее (кристобалит, отклонение от допуска формы)	4
Итого	100

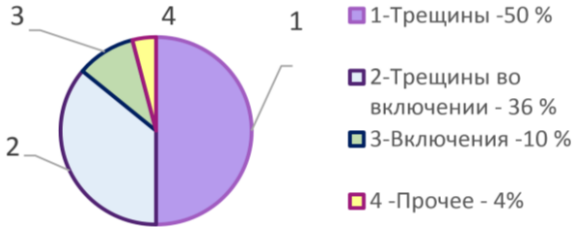


Рис. 1. Дефекты, выявляемые в процессе изготовления изделий

Из представленных данных видно, что среди дефектов керамических изделий наибольшую долю (86 %) составляют трещины (учитывая трещины, определяемые во включениях). При этом многолетний опыт изготовления и испытаний крупногабаритных изделий из кварцевой керамики

показывает, что поверхностные дефекты в виде включений и раковин глубиной, составляющей до 15 % от толщины стенки керамического элемента, не оказывают влияния на прочность изделия и не снижают его надежность.

Было сделано предположение, что возможная доработка места расположения поверхностного дефекта (трещины) или включения путем удаления дефектной области и придания ему правильной сферической формы в виде раковины не окажет критического влияния на прочность изделия.

Цель настоящей работы — оценка влияния на прочность изделий из кварцевой керамики пор (раковин), полученных путем доработки дефектов поверхности в виде трещин и включений, определение размеров исходных дефектов, допускающих возможность устранения доработкой.

Из созданных человеком неорганических материалов при кажущейся на первый взгляд простоте керамика является наиболее сложным материалом как по составу, так и по строению. Как и все керамические материалы, кварцевая керамика формируется вследствие протекания необратимых и неравновесных процессов, поэтому ее структура содержит элементы как упорядоченности, так и хаотичности и в общем случае описывается геометрией фракталов [3; 4].

Известна классификация элементов структуры [5], в которой керамика рассматривается по мере уменьшения масштаба слагающих ее элементов: макро-, микро- или субструктура. Детальное изучение взаимосвязей элементов структуры производится с использованием междисциплинарной методологии «Микромеханика керамики» [6], сущность которой заключается в представлении керамики в виде конструкции, построенной из элементов ее структуры, определении напряженно-деформированного состояния ее структурных элементов под действием внешних нагрузок, а также в использовании результатов численных экспериментов для целевого поиска эффективных методов повышения надежности керамических изделий. Безусловно, применение методологии микромеханики для поиска и оценки способов увеличения выхода годных изделий позволит взглянуть на проблему проектирования, изготовления и эксплуатации работоспособных керамических изделий с системных позиций, однако данные исследования предполагают задействование значительных временных и человеческих ресурсов, что в разрезе сжатых сроков решения поставленной задачи неприемлемо.

Поэтому в данном исследовании рассматриваются только макроструктурные элементы керамики, их взаимодействие в материале и влияние на прочность изделий, так как данный вид элементов наиболее прост в изучении и не требует применения дорогостоящего инструментария.

Под макроструктурами понимаются структурные элементы керамики с размерами более 1 мм. При этом под элементами структуры понимаются твердые тела (зерна, частицы), а под дефектами — границы элементов и пустоты между ними [5]. В данном контексте понятием «дефекты» описываются естественные особенности структуры керамики, которые образуются вследствие технологии ее получения и по которым потенциально пойдет процесс разрушения при воздействии на изделие предельной нагрузки. Реальные керамические изделия всегда содержат дефекты, которые находятся в суб-, микро- и макроструктурах материала. Дефектами макроструктуры являются области с резким изменением плотности (поры, трещины, границы пор и трещин) или нарушения сплошности материала.

Само понятие «дефект» относительно и зависит от того, с какими свойствами материал стоит задача получить. Если цель — получение высокоплотной керамики, то пора для такого материала будет являться дефектом, для пористой керамики пора — это уже элемент ее структуры (в предыдущем абзаце элемент структуры — твердое тело, здесь — пора), выполняющий определенную роль.

Основная задача в таком случае сводится к определению влияния размеров, формы, взаимного расположения дефектов на прочностные свойства керамики в исследуемой области изделия. Чем стабильнее технология получения керамики, тем более равномерно по объему материала распределены дефекты одного размера. В противном случае области с концентрацией дефектов будут иметь более низкую локальную прочность, которая и будет определять прочность всего объема материала.

В общем случае для прочности материала дефекты макроструктуры опаснее дефектов микроструктуры, а последние — субструктуры. Чем крупнее элемент структуры материала, тем больше размеры дефектов, которые могут возникать между ними. Эти дефекты и их количество и будут определять прочность изделия в целом.

План и результаты

В качестве базового изделия было выбрано осесимметричное изделие с диаметром основания 250–350 мм, высотой 500–1 000 мм и толщиной стенки 8–15 мм, которое в процессе эксплуатации подвергается совместному воздействию тепловой и силовой нагрузкам.

Исследования проводились в следующей последовательности:

1. Первоначально выполнен прочностной расчет изделия с наличием дефектов заданных размеров. Результаты расчета показали, что указанные дефекты несущую способность изделия не снижают. Однако расчетная модель предполагала допущение, что раковина в изделии представляет собой лишь локальное изменение объема материала с идеальными бездефектными границами. Выполнить исследование небольшой раковины на предмет наличия на ее границах микротрещин, которые могут являться инициаторами разрушения, имеющимися техническими средствами невозможно. Поэтому данный вопрос решался экспериментально — верификация расчетных результатов проводилась с помощью испытания изделия с нанесенными искусственными дефектами.

2. Перед дорогостоящими испытаниями с реализацией эксплуатационной нагрузки на изделие был проведен менее затратный эксперимент с тестовым нагружением внутренним давлением керамического элемента изделия. По результатам такого испытания подтвердились расчетные выводы — значения давления разрушения бездефектного керамического элемента и керамического элемента с нанесенными раковинами не отличались. При разрушении керамики трещины через нанесенные дефекты не проходили.

3. После получения положительных результатов сравнения расчета и тестового эксперимента проведены зачетные испытания на воздействие эксплуатационного вида нагружения (совместное воздействие тепловой и силовой нагрузки). Их результаты также оказались положительными — стойкость к эксплуатационной нагрузке и определенный после ее воздействия остаточный запас прочности изделия с дефектами не отличались от керамических изделий без дефектов.

Таким образом, экспериментально подтверждено, что доработка любых естественных дефектов на поверхности изделий из кварцевой керамики путем удаления дефектной области материала не привносит в материал микротрещины и не снижает общую несущую способность керамического элемента изделия. Максимальные размеры дефекта, подлежащего доработке, определяются расчетным путем, исходя из размеров изделия и действующих на него в процессе эксплуатации нагрузок.

Керамика в исходном состоянии с нанесенными раковинами сферической формы, фрагменты после разрушения при нагружении внутренним давлением и после определения запаса прочности изделия при испытаниях на стойкость к эксплуатационной нагрузке представлены на рис. 2–4 соответственно.

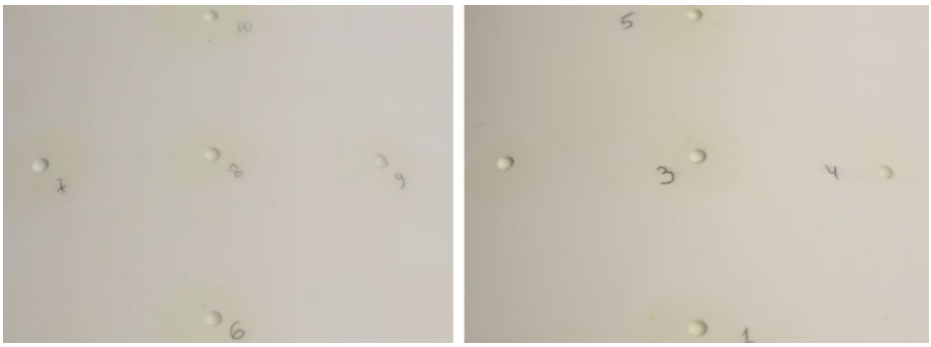


Рис. 2. Исходное состояние поверхности керамических изделий с нанесенными раковинами сферической формы

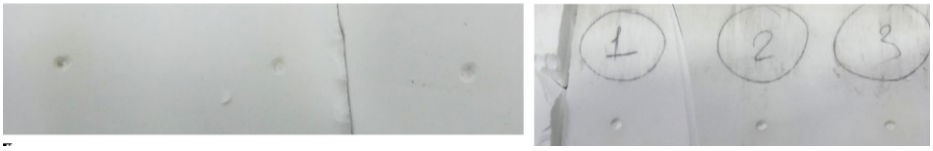


Рис. 3. Фрагменты керамических изделий после тестового нагружения внутренним давлением

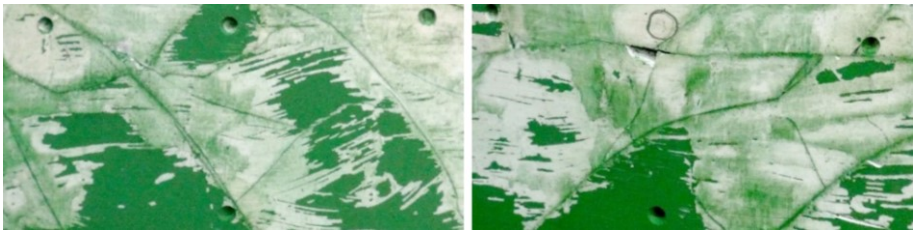


Рис. 4. Фрагменты керамических изделий после испытаний на совместное воздействие теплового нагружения и эксплуатационной силовой нагрузки

Выводы

На примере взятого для эксперимента изделия трещины и трещины во включениях с допустимыми для доработки размерами составляют ~30 % среди всего брака по трещинам. Соответственно, доработка дефектов на изделиях из кварцевой керамики описанным методом позволяет значительно (до 30 %) увеличить выход годной продукции без увеличения производственных площадей и с минимальными дополнительными временными затратами.

Результаты исследований не являются окончательными и требуют дальнейшей проработки для формирования общих принципов устранения дефектов изделий из кварцевой керамики, определения предельных размеров дефектов, возможных для доработки рассмотренным способом в зависимости от размеров изделия, а также исследования возможности применения данного метода для изделий из других видов технических керамик.

Список источников

1. Конкина К. А., Маслова Е. В., Перкин Ю. А. Анализ методов формования толстостенных заготовок из шликеров кварцевой керамики (обзор) // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXXVII. № 5 (267). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. 192 с.
2. Харитонов Д. В., Терехин А. В., Русин М. Ю., Анашкина А. А., Тычинская М. С., Амосов А. И., Маслова Е. В., Типикин М. Е. Разработка методики визуально-оптического контроля изделий из кварцевой керамики // Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу России. 2021. № 4.
3. Салахов А. М., Салахова Р. А., Ильичева О. М., Морозов В. П., Хацринов А. И., Нефедьев Е. С. Влияние структуры материалов на свойства керамики // Вестник Казанского технологического университета. 2010.
4. Оксидная керамика и огнеупоры // Спекание и ползучесть: учеб. пособие по курсу «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» / /В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, У. С. Шаяхметов; под ред. В. С. Бакунова. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. 584 с.
5. Бакунов В. С., Беляков А. В. К вопросу об анализе структуры керамики // Неорганические материалы. 1996. Т. 32, № 2. С. 243–248.
6. Кузин В. В., Григорьев С. Н., Аникин В. Н. Введение в микромеханику керамики. Система эксплуатации керамических изделий // Новые огнеупоры. 2019. № 2.

References

1. Konkina K. A., Maslova E. V., Perkin Ju. A. Analiz metodov formovanija tolstostennyh zagotovok iz shlikerov kvarcevoj keramiki (obzor) [The analysis of methods of formation of thick-walled preparations from slip of quartz ceramics (review)]. *Uspehi v himii i himicheskoj tehnologii* [Achievements in chemistry and chemical engineering]. Vol XXXVII, No. 5 (267). Moscow, RHTU im. D. I. Mendeleeva, 2023, 192 p. (In Russ.).
2. Haritonov D. V., Terehin A. V., Rusin M. Ju., Anashkina A. A., Tychinskaja M. S., Amosov A. I., Maslova E. V., Tipikin M. E. Razrabotka metodiki vizual'no-opticheskogo kontrolja izdelij iz kvarcevoj keramiki [Development of technique of visual and optical control of products from quartz ceramics]. *Oboronnyj kompleks — nauchno-tehnicheskomu progressu Rossii* [Defense industry — to scientific and technical progress of Russia], 2021, No. 4. (In Russ.).
3. Salahov A. M., Salahova R. A., Il'icheva O. M., Morozov V. P., Hacrinov A. I., Nefed'ev E. S. Vlijanie struktury materialov na svojstva keramiki [Influence of structure of materials on properties of ceramics]. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan technological university], 2010. (In Russ.).

4. Bakunov V. S. Oksidnaja keramika i ogneupory. Spekanie i polzuchest' [Oxidic ceramics and refractory materials. Agglomeration and creep]. *Himicheskaja tehnologija tugoplavkih nemetallicheskih i silikatnyh materialov* [Chemical engineering of high-melting non-metallic and silicate materials]. Moscow, RHTU im. D. I. Mendeleeva, 2007, 584 p. (In Russ.).
5. Bakunov V. S., Beljakov A. V. K voprosu ob analize struktury keramiki [To question of the analysis of structure of ceramics]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 1996, Vol 32, No. 2, pp. 243–248. (In Russ.).
6. Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Anikin V. N. Vvedenie v mikromehaniku keramiki. Sistema jekspluatacii keramicheskih izdelij [Introduction to ceramics micromechanics. System of operation of pottery work]. *Novye ogneupory* [New refractory materials], 2019, No. 2. (In Russ.).

Информация об авторах

А. В. Медведев — ведущий инженер-конструктор;
Д. В. Харитонов — доктор технических наук, доцент, заместитель директора научно-производственного комплекса по производственной деятельности — начальник цеха;
А. А. Анашкина — кандидат технических наук, начальник лаборатории;
Е. В. Маслова — кандидат технических наук, руководитель группы;
П. В. Коваленко — кандидат технических наук, ведущий специалист.

Information about the authors

A. V. Medvedev — Leading Design Engineer;
D. V. Kharitonov — DSc (Engineering), Associate professor, Deputy Director of Scientific and Production Complex for Production — Head of Workshop;
A. A. Anashkina — PhD (Engineering), Head of Laboratory;
E. V. Maslova — PhD (Engineering), Head of Group;
P. V. Kovalenko — PhD (Engineering), Leading Expert.

Статья поступила в редакцию 02.06.2025; одобрена после рецензирования 23.06.2025; принята к публикации 07.07.2025.
The article was submitted 02.06.2025; approved after reviewing 23.06.2025; accepted for publication 07.07.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 89–94.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 89–94.

Научная статья
УДК 66.017, 535.37
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.015

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ $Er_{0,99-x}Li_xEu_{0,005}Sm_{0,005}Nb(Ta)O_4$ (x = 0; 0,02; 0,05)

Максим Владимирович Смирнов[1], Ольга Борисовна Щербина[2], Софья Михайловна Маслобоева[3], Михаил Николаевич Палатников[4]
[1–4]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]m.smirnov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-2645-5524
[2]o.shcherbina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9591-0274
[3]s.masloboeva@ksc.ru, http://orcid.org/ 0000-0001-9954-8479
[4]m.palatnikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9686-0563

Аннотация

Проведено исследование люминесцентных свойств порошков $Er_{0,99-x}Li_xEu_{0,005}Sm_{0,005}Nb(Ta)O_4$ (x = 0; 0,02; 0,05), синтезированных жидкофазным методом. Установлено, что в образцах основные фазы являются $ErNbO_4$ (моноклинный β-фергюсонит, C2/c, Z = 4) и $ErTaO_4$ (моноклинный M-фергюсонит, P2/b, Z = 2). Установлено, что существуют две области с наибольшей интенсивностью люминесценции, одна из которых смещается в зависимости от состава порошка. Показано, что Li приводит к увеличению фотолюминесценции, смещению и расщеплению некоторых полос в спектре. Наибольшую интенсивность люминесценции имеет состав $Er_{0,94}Li_{0,05}Eu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$. Полное изоморфное замещение Nb на Ta в матрице не приводит к заметным спектральным изменениям.

Ключевые слова:

порошки, литий, редкоземельные примеси, люминесцентные свойства

Благодарности:

авторы выражают благодарность Кириллу Андреевичу Яковлеву, ведущему инженеру лаборатории физико-химических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН, за помощь в получении и анализе рентгено-дифракционных данных.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0055.

Для цитирования:

Исследование люминесцентных свойств порошков $Er_{0,99-x}Li_xEu_{0,005}Sm_{0,005}Nb(Ta)O_4$ (x = 0; 0,02; 0,05) / М. В. Смирнов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 89–94. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.015.

Original article

THE STUDY OF LUMINESCENT PROPERTIES OF POWDERS $Er_{0.99-x}Li_xEu_{0.005}Sm_{0.005}Nb(Ta)O_4$ (x = 0, 0.02, 0.05)

Maxim V. Smirnov[1], Olga B. Shcherbina[2], Sofja M. Masloboeva[3], Mikhail N. Palatnikov[4]
[1–4]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[1]m.smirnov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-2645-5524
[2]o.shcherbina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9591-0274
[3]s.masloboeva@ksc.ru, http://orcid.org/ 0000-0001-9954-8479
[4]m.palatnikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9686-0563

Abstract

The luminescent properties of $Er_{0.99-x}Li_xEu_{0.005}Sm_{0.005}Nb(Ta)O_4$ (x = 0.02, 0.05) powders synthesized by the liquid-phase method have been studied. It was found that the main phases in the samples are $ErNbO_4$ (monoclinic β-fergusonite, C2/c, Z = 4) and $ErTaO_4$ (monoclinic M-fergusonite, P2/b, Z = 2). It was found that there are two regions with the highest luminescence intensity, one of which shifts depending on the composition of the powder. It was shown that lithium leads to an increase of photoluminescence, displacement and splitting of some bands in the spectrum. The composition $Er_{0.94}Li_{0.05}Eu_{0.005}Sm_{0.005}NbO_4$ has the highest luminescence intensity. The complete isomorphic substitution of Nb for Ta in the host did not lead to noticeable spectral changes.

Keywords:

powders, lithium, rare earth elements, luminescent properties

Funding:
State task on the topic of research No FMEZ-2025-0055.
For citation:
The study of luminescent properties of powders $Er_{0.99-x}Li_xEu_{0.005}Sm_{0.005}Nb(Ta)O_4$ (x=0, 0.02, 0.05) / M. V. Smirnov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 89–94. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.015.

Введение

Материалы на основе сложных оксидов $REBO_4$ (RE — редкоземельный элемент, B — Nb, Ta, V и др.), благодаря уникальному сочетанию механических и люминесцентных свойств, а также хорошей химической и термической устойчивости, имеют потенциальное применение в области светодиодной промышленности, сцинтилляционной и лазерной технике, фотонике, оптоэлектронике, в биологических приложениях [1–3]. Одним из наиболее интересных соединений является ортониобат или ортотанталат эрбия. Er имеет электронную конфигурацию $[Xe]4f^{11}5d^06s^2$ и позволяет преобразовывать излучение из инфракрасной в видимую область по up-конверсионному механизму. Изменение температуры приводит к тушению интенсивности up-люминесцентных оптических переходов Er в видимой области, что позволяет использовать люминофор $ErNbO_4$ в качестве датчика температуры [3]. Кроме того, микро- и нанокристаллическая керамика $ErNbO_4$, полученная цитратным золь-гель синтезом, показывает разрешенные люминесцентные линии переходов иона Er^{3+}, и путем изменения энергии возбуждения при комнатной температуре изменяется цвет материала с зеленого на красный [1].

Легирование матрицы $ErNb(Ta)O_4$ различными химическими элементами лантаноидного ряда с активными люминесцентными свойствами дает возможность управлять спектральным диапазоном излучения, что является важным для оптических приложений. Взаимодействие легирующего элемента с кристаллической матрицей приводит к изменению люминесцентных характеристик материала в связи с появлением трансфера энергии между центрами люминесценции, влияния локальной симметрии на вероятность оптических переходов, с появлением механизмов тушения люминесценции, изменения длительности свечения и так далее. Поэтому поиски оптимальных составов $ErNb(Ta)O_4$:Re с заданными люминесцентными свойствами являются актуальными в области оптического материаловедения и прикладных применений.

Постоянное совершенствование люминесцентных свойств существующих составов $ReBO_4$, а также создание новых, более эффективных люминесцентных материалов в связи с недостаточной интенсивностью свечения для многих практических применений приводит к следующему этапу развития люминофоров. Легирование щелочными металлическими ионами является наиболее удачным подходом к увеличению эффективности люминесцентных материалов. Наиболее используемым щелочным металлом в исследовательских работах [4; 5] является литий. Он позволяет увеличить скорость кристаллизации и уменьшить катион-кислородные связи, приводящие к более высоким значениям сил осциллятора оптических переходов легирующих редкоземельных примесей и, как следствие, к более интенсивной люминесценции [4]. Так, в работе [4] показано, что литий увеличивает размер кристаллитов $GdVO_4$:Er:Yb, слегка уменьшает параметры элементарной ячейки относительно нелегированных Li люминофоров, а up-люминесценция увеличивается в 4 раза при легировании 5 мол % ионами Li^+.

Целью данной работы является комплексное исследование влияния лития на люминесцентные свойства, фазовый состав, морфологию частиц порошков $Er_{0,99-x}Li_xEu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$ (x = 0; 0,02; 0,05), синтезированных жидкофазным методом. Дополнительной задачей работы является сравнение оптических свойств порошков $Er_{0.99}Eu_{0.005}Sm_{0.005}NbO_4$ и $Er_{0.99}Eu_{0.005}Sm_{0.005}TaO_4$

Результаты

Синтез порошков $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$, $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}TaO_4$, $Er_{0,97}Li_{0,02}Eu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$, $Er_{0,94}Li_{0,05}Eu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$ проводили жидкофазным методом. Для синтеза соединений использовали высокочистые фторидные Nb- и Ta-содержащие растворы, которые получали растворением Nb_2O_5 и Ta_2O_5 (99,9, Соликамский магниевый завод, Россия) в HF марки «ос. ч.» (не более 10^{-5} по 27 примесям, АО «Вектон», Россия). Из исходных растворов, взятых в объемах, обеспечивающих заданную концентрацию ниобия и тантала в синтезируемых образцах, проводили аммиачное осаждение

гидроксидов ниобия и тантала при pH = 11–12. Использовали водный раствор аммиака марки «ос. ч.» (не более 10^{-5} по 23 примесям, АО «Вектон», Россия). Осадок три раза репульпацией промывали деионизированной водой для удаления ионов фтора F^- и аммония NH_4^+ при соотношении твердой и жидкой фаз $T:V_ж = 1:3$ и сушили при 100 °С.

После сушки осадок (влажностью ~65 %) смешивали в зависимости от состава образцов с азотнокислыми растворами $Er(NO_3)_3$, $Sm(NO_3)_3$, $Eu(NO_3)_3$ с заданной концентрацией Er, Sm и Eu, которые приготавливали растворением оксидов Er_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3 (99,9, ХИМКРАФТ, Россия) в HNO_3 марки «ос. ч.» (не более 10^{-5} по 23 примесям, АО «Вектон», Россия). Для полного осаждения гидроксидов Er, Sm, Eu в образовавшуюся пульпу вводили 25 %-й раствор NH_4OH до pH ~8–9 и затем осуществляли перемешивание смеси в течение 3 ч. После фильтрации и трехкратной промывки осадка от ионов аммония деионизированной водой при $T:V_ж = 1:(2–3)$ проводили его сушку при 150 °С, далее прокалку в печи сопротивления при 700 °С в течение 2 ч и размол в шаровой халцедоновой мельнице KM1 (MLW, Leipzig, Germany). Для синтеза порошков с Li получали гидратированный остаток ниобия или тантала, содержащий Y, Bi, Eu, в который после фильтрации и трехкратной промывки осадка от ионов аммония деионизированной водой при $T:V_ж = 1:(1,5–2)$ добавляли раствор азотнокислого лития $LiNO_3$, смесь перемешивали в течение 1 ч. Раствор $LiNO_3$ приготавливали из Li_2CO_3 (99,9, ХИМКРАФТ, Россия) и HNO_3 с заданной концентрацией Li. Последующая обработка остатка проходила по вышеописанной схеме.

Затем порошки прокаливали в течение 4 ч при 1 100 °С. Прокаленные образцы размалывали с целью дальнейшего исследования и приготовления из них керамических образцов заданного состава.

В исходных растворах ниобий и тантал определяли гравиметрическим методом, фторид-ионы — потенциометрическим на иономере «ЭВ-74» с F-селективным электродом «ЭВЛ-1М3». Фтор в синтезированных порошках анализировали методом пирогидролиза. Определение Er, Sm, Eu в фильтратах, промывных водах проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре «Optima 8300 ИСП-АЭС». Этим же методом определяли Er, Sm, Eu, Nb и Ta в порошках при предварительном переводе их в раствор. Li определяли методом АЭС на атомно-абсорбционном спектрометре Analyst 400.

Фазовый состав исходных порошков определяли с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku с программным обеспечением SmartLab Studio II (RIGAKU Япония). Скорость движения счетчика 2 град·мин$^{-1}$ (CuK_α-излучение, диапазон сканирования 10–90°). Для идентификации фаз использовали базы данных ICDD (PDF 4, relies 2020).

Спектры люминесценции и возбуждения исследуемых образцов регистрировались с помощью спектрофлуориметра FL970 (Techcomp, China) в диапазоне длин волн 200–900 нм с шагом 0,2 нм. В качестве источников возбуждения люминесценции использовалась ксеноновая лампа (150 Вт).

Рентгенофазовый анализ показал, что основная фаза всех порошковых образцов $Er_{0,99–x}Li_xEu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$ (x = 0; 0,02; 0,05) соответствует фазе моноклинного ортониобата эрбия в структуре β-фергюсонита $ErNbO_4$ (PDF Card — 04-008-3669) с пространственной группой симметрии C2/c (15), Z = 4. Основная фаза $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}TaO_4$ соответствует моноклинному M-фергюсониту $ErTaO_4$ (PDF Card — 04-014-1362) с пространственной группой P2/b (13) двумя формульными единицами на элементарную ячейку Z = 2.

На рисунке 1 представлены распределения интенсивности в двумерном представлении, где ось абсцисс — длина волны фотолюминесценции, ось ординат — длины волны возбуждения (200–350 нм), порошков $Er_{0,99–x}Li_xEu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$ (x = 0; 0,02; 0,05) и $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}TaO_4$. Они не показывают локализацию в образце порошка активных центров люминесценции, а указывают, какие типы центров свечения есть в образце. Видно, что люминесценция всех образцов сосредоточена в области от 400–600 нм вне зависимости от длины волны источника возбуждения. «Холмистая» область, то есть место с наибольшей люминесценцией, наблюдается в области 500–550 нм при возбуждении в диапазоне 215–230 нм, площадь которой может меняться в пределах ±10 нм в зависимости от состава порошков. Такую область обозначим за область I. В «поле» распределения интенсивности можно также заметить динамические области при 400–450 нм, которые мигрируют в области возбуждения 215–280 нм в зависимости от состава порошков. Миграцию таких областей хорошо видно для образцов, легированных литием (см. рис. 1, *а*, *в* и *г*).

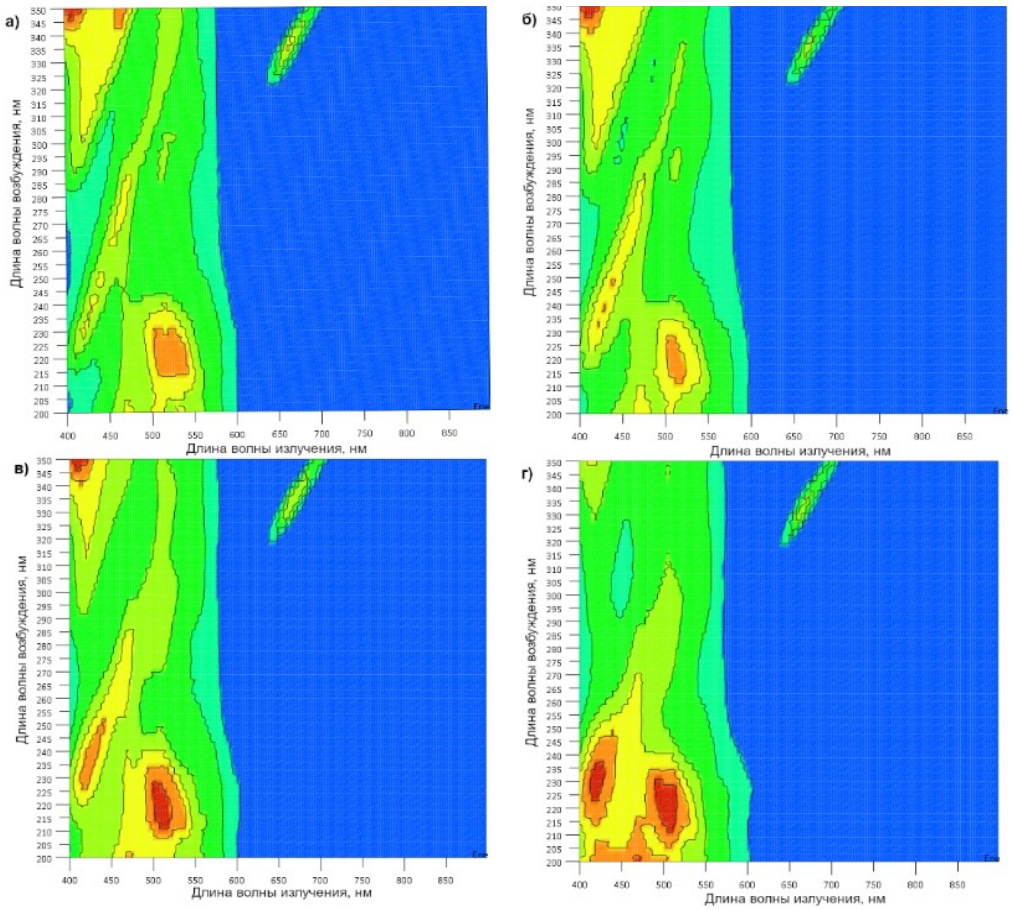


Рис. 1. Распределение интенсивности фотолюминесценции исследуемых образцов в двумерном представлении: *а* — $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$; *б* — $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}TaO_4$; *в* — $Er_{0,97}Li_{0,02}Eu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$, *г* — $Er_{0,94}Li_{0,05}Eu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$. Синий цвет — отсутствие люминесценции, коричневый цвет — наибольшая интенсивность люминесценции

Полное изоморфное замещение катиона Nb^{5+} на Ta^{5+} в соединении $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$ не приводит к сильным перестройкам областей, и «поля» распределения интенсивности практически подобны. Область I становится меньше по площади в образце $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}TaO_4$, что говорит об уменьшении числа каналов излучательной рекомбинации. Легирование литием приводит к усилению люминесценции в области I, а также к появлению динамических областей с ростом концентрации лития в исследуемых образцах(см. рис. 1). Чем больше концентрация лития, тем выше интенсивность люминесценции в области 400–450 нм, также происходит смещение длины волны в сторону коротких длин волн.

На рисунке 2 представлены спектры фотолюминесценции порошковых образцов при возбуждении в области I. Видно, что спектр люминесценции является сложным ввиду наличия ряда полос люминесценции. Тщательный анализ показал, что «обратные» полосы на контуре спектров (обозначены стрелками на рис. 2) являются полосами поглощения ионов Er^{3+}. Полосы при 444, 455, 471, 488, 496, 524 и 555 нм соответствуют переводу ионов Er^{3+}с основного уровня энергии ($^4I_{15/2}$) на метастабильные уровни ($^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$). По-видимому, при возбуждении излучением длиной волны 220 нм происходит поглощение возбуждающего излучения матрицей с последующей релаксацией по уровням энергии, испусканием люминесценции в «синей» области, которое затем поглощается ионами Er^{3+} благодаря 4f-4f переходам. Характеристическая люминесценция ионов Eu^{3+} не возникает, то есть отсутствует передача энергии от матрицы соединения при возбуждении 220 нм. Ионы Sm^{3+} испускают излучение при 468, 473 и 482 нм, что соответствует переходу $^4I_{13/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ [6]. Пик спектра при 412 нм может быть обусловлен излучением ионов Sm^{3+} или Er^{3+}, так как положение данной полосы совпадает с положением уровней энергии переходов $^4K_{11/2}\rightarrow{}^6H_{9/2}$ (Sm) или $^2H_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ (Er).

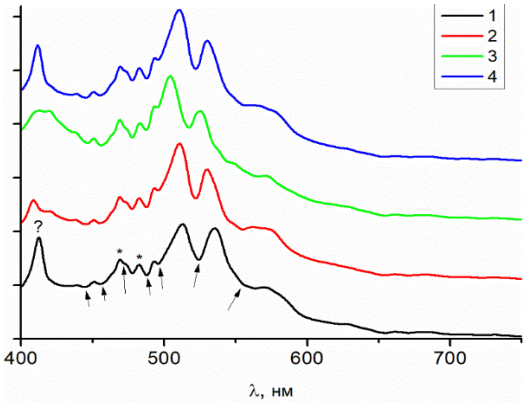


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции исследуемых образцов при возбуждении в области I:
1 — $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$; *2* — $Er_{0,97}Li_{0,02}Eu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$; *3* — $Er_{0,94}Li_{0,05}Eu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$;
4 — $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}TaO_4$. Стрелки обозначают «обратные» пики;
* — люминесцентные переходы Sm, $\lambda_{возб}$=220 нм

Из анализа рис. 2 установлено, что при сравнении спектров люминесценции $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$ и $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}TaO_4$ «обратные» полосы при 444, 455, 471, 488, 496 нм не меняют своего положения, а полоса при 524 нм смещается на 2 нм в сторону коротких длин волн. Остальные полосы излучения претерпевают «синее» смещение: 412→411, 513→410 и 535→530 нм. Интегральная интенсивность люминесценции порошка $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}TaO_4$ выше, чем $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$. Литий в структуре соединения приводит к более заметным перестройкам энергетической структуры. Происходит кардинальное изменение полосы при 412 нм: расщепление на две составляющие (408 и 420 нм), изменение ее интенсивности и ширины. Положение «обратных» полос при 444, 455, 471, 488, 496 нм остается неизменным, а полоса при 524 нм смещается в сторону коротких длин волн. По мере увеличения концентрации лития x = 0→0,02→0,05 в соединении $Er_{0,99-x}Li_xEu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$ происходит смещение полос излучения при 513→511→504 и 535→530→525 нм в сторону коротких длин волн, и наибольшее смещение соответствует 10 нм. При этом интегральная интенсивность люминесценции растет с увеличением концентрации лития в $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$. Так как центры люминесценции NbO_4 групп испускают широкополосное излучение при 440 нм [7], то полосы люминесценции при 513 и 535 нм относятся к свечению матрицы. Взаимодействие лития с собственными центрами люминесценции посредством электростатического взаимодействия приводит к изменению положения уровней энергии NbO_4 групп, что сопровождается смещением излучения в «синюю» область спектра. При сравнении люминесценции порошков с люминесценцией керамических образцов [1; 3] можно сказать, что прокаливание образцов при 1 100 °C приводит к неполному формированию люминесценции матрицы и излучательных переходов редкоземельных примесей и, как следствие, эффективность люминесценции порошковых образцов слабая.

Выводы

Рентгенофазовый анализ показал, что основной фазой порошков $Er_{0,99-x}Li_xEu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$ (x = 0; 0,02; 0,05) является фаза на основе $ErNbO_4$ с моноклинной элементарной ячейкой (структурный тип β-фергюсонит), с пространственной группой симметрии C2/c (Z = 4). Основная фаза $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}TaO_4$ соответствует моноклинному M-фергюсониту $ErTaO_4$ с пространственной группой симметрии P2/b (Z = 2).

Проведено исследование люминесцентных свойств порошков $Er_{0,99-x}Li_xEu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$ (x = 0; 0,02; 0,05) и $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}TaO_4$. Установлено, что полное изоморфное замещение ниобия танталом в $Er_{0,99}Eu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$ не приводит к заметному перераспределению интенсивности люминесценции. Чем больше концентрация лития, тем выше интенсивность люминесценции в области 500–550 нм при возбуждении 215–230 нм, а также присутствуют динамические области люминесценции, общее смещение которых зависит от концентрации лития в порошке $Er_{0,99-x}Li_xEu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$.

Показано, что при возбуждении 220 нм люминесценция матрицы поглощается оптическими переходами Er во всех образцах. Литий в составе ортониобатов, ортотанталатов эрбия приводит к смещению полос излучения и «обратных» полос, соответствующих оптическим переходам Er, в «синюю» область спектра. Наибольшие значения интенсивности люминесценции в серии $Er_{0,99-x}Li_xEu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$ (x = 0; 0,02; 0,05) показывает состав $Er_{0,94}Li_{0,05}Eu_{0,005}Sm_{0,005}NbO_4$.

Список источников

1. Devesa S., Rodrigues J., Teixeira S. S., Rooney A. P., Graça M. P. F., Cooper D., Monteiro T., Costa L. C. Tuning green to red color in erbium niobate micro- and nanoparticles // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 660(1–16).
2. Zhang Z., Guo L., Sun H., Peng D., Zou H., Sun N., Zhang Q., Hao X. Rare earth orthoniobate photochromics with self-activated upconversion emissions for high-performance optical storage applications // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 13841–13850.
3. Zhang D.-L., Hou Z.-P., Han F., Hua P.-R., Yu D.-Y., Pun E. Y.-B. Er^{3+} upconversion fluorescence of ErNbO4 phosphor for optical temperature sensing // IEEE Photonics Technology Letters. 2014. V. 26, N. 16. P. 1601–1604.
4. Gavrilović T. V., Jovanović D. J., Lojpur V. M., Đorđević V., Dramićanin M. D. Enhancement of luminescence emission from $GdVO_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ phosphor by Li^+ co-doping // Journal of Solid State Chemistry. 2014. V. 217. P. 92–98.
5. Cates E. L., Wilkinson A. P., Kim J. H. Delineating mechanisms of upconversion enhancement by Li^+ codoping in $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116, N. 23. P. 12772–12778.
6. Zhou Y., Lin J., Yu M., Wang S., Zhang H. Synthesis-dependent luminescence properties of $Y_3Al_5O_{12}:Re^{3+}$ (Re = Ce, Sm, Tb) phosphors // Materials Letters. 2002. V. 56. P. 628–636.
7. Blasse G., Bril A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure // Journal of Luminescence. 1970. V. 3. P. 109–131.

References

1. Devesa S., Rodrigues J., Teixeira S. S., Rooney A. P., Graça M. P. F., Cooper D., Monteiro T., Costa L. C. Tuning green to red color in erbium niobate micro- and nanoparticles. *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, pp. 660(1–16).
2. Zhang Z., Guo L., Sun H., Peng D., Zou H., Sun N., Zhang Q., Hao X. Rare earth orthoniobate photochromics with self-activated upconversion emissions for high-performance optical storage applications. *J. Mater. Chem. C*, 2021, vol. 9, pp. 13841–13850.
3. Zhang D.-L., Hou Z.-P., Han F., Hua P.-R., Yu D.-Y., Pun E. Y.-B. Er^{3+} upconversion fluorescence of $ErNbO_4$ phosphor for optical temperature sensing. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2014, vol. 26, N. 16, pp. 1601–1604.
4. Gavrilović T. V., Jovanović D. J., Lojpur V. M., Đorđević V., Dramićanin M. D. Enhancement of luminescence emission from $GdVO_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ phosphor by Li^+ co-doping. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, vol. 217, pp. 92–98.
5. Cates E. L., Wilkinson A. P., Kim J. H. Delineating mechanisms of upconversion enhancement by Li^+ codoping in $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$. *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, N. 23, pp. 12772–12778.
6. Zhou Y., Lin J., Yu M., Wang S., Zhang H. Synthesis-dependent luminescence properties of $Y_3Al_5O_{12}:Re^{3+}$ (Re = Ce, Sm, Tb) phosphors. *Materials Letters*, 2002, vol. 56, pp. 628–636.
7. Blasse G., Bril A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure. *Journal of Luminescence*, 1970, vol. 3, pp. 109–131.

Информация об авторах

М. В. Смирнов — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;
О. Б. Щербина — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
С. М. Маслобоева — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

M. V. Smirnov — PhD (Physics & Mathematics), Researcher;
O. B. Shcherbina — PhD (Engineering), Leading Researcher;
S. M. Masloboeva — PhD (Engineering), Leading Researcher;
M. N. Palatnikov — DSc (Engineering), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 22.05.2025; одобрена после рецензирования 13.06.2025; принята к публикации 27.06.2025.
The article was submitted 22.05.2025; approved after reviewing 13.06.2025; accepted for publication 27.06.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 95–101.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 95–101.

Научная статья
УДК 535:549.75:543.424.2:628.9.037:548.75
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.016

ПРОЯВЛЕНИЕ СЛАБОВЫРАЖЕННОГО КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПОРОГА В КРИСТАЛЛАХ $LiNbO_3$:Zn (0,04–2,01 МОЛ. % ZnO)

Алексей Анатольевич Габаин[1], Любовь Александровна Бобрева[2], Роман Алексеевич Титов[3], Максим Владимирович Смирнов[4], Николай Васильевич Сидоров[5], Михаил Николаевич Палатников[6]
[1–6]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]a.gabain@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0002-1886-0645
[2]l.bobreva@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-5367-295X
[3]r.titov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-7907-623X
[4]m.smirnov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-2645-5524
[5]n.sidorov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-1075-7421
[6]m.palatnikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9686-0563

Аннотация

Приведены сравнительные исследования результатов, полученных методами ИК-спектроскопии поглощения, фотолюминесценции и КРС кристаллов $LiNbO_3$:Zn (0,04–2,01 мол. % ZnO). Установлено, что легирование Zn приводит к уменьшению комплексных дефектов OH-групп, что подтверждается уменьшением объемной концентрации OH-групп. Показано, что уменьшение интенсивности люминесценции в кристаллах $LiNbO_3$:Zn (0,04–2,01 мол. % ZnO) связано с уменьшением концентрации точечных дефектов Nb_{Li} при внедрении Zn в литиевые позиции. В кристалле $LiNbO_3$:Zn (1,39 мол. % ZnO) обнаружено аномальное поведение интенсивности люминесценции, которая хорошо коррелирует со слабовыраженным концентрационным порогом по данным спектроскопии КРС. Таким образом, показано, что при исследовании концентрационных рядов кристаллов применение метода фотолюминесценции совместно со спектроскопией КРС может быть крайне информативным с позиции анализа изменений вторичной структуры легированных кристаллов.

Ключевые слова:

ниобат лития, легирование цинком, концентрационный порог, спектроскопия комбинационного рассеяния света, фотолюминесценция, ИК-спектроскопия поглощения

Финансирование:

государственное задание Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер FMEZ-2025-0055).

Для цитирования:

Проявление слабовыраженного концентрационного порога в кристаллах $LiNbO_3$:Zn (0,04–2,01 мол. % ZnO) / А. А. Габаин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 95–101. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.016.

Original article

MANIFESTATION OF A WEAK CONCENTRATION THRESHOLD IN $LiNbO_3$:Zn (0,04–2,01 MOL. % ZnO) CRYSTALS

Alexey A. Gabain[1], Lyubov A. Bobreva[2], Roman A. Titov[3], Maxim V. Smirnov[4], Nikolay V. Sidorov[5], Mikhail N. Palatnikov[6]
[1–6]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[1]a.gabain@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0002-1886-0645
[2]l.bobreva@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-5367-295X
[3]r.titov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-7907-623X
[4]m.smirnov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-2645-5524
[5]n.sidorov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-1075-7421
[6]m.palatnikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9686-0563

Abstract

The paper presents comparative studies of the results obtained by the methods of IR absorption spectroscopy, photoluminescence and Raman scattering of $LiNbO_3$:Zn (0,04–2,01 mol. % ZnO) crystals. It has been established that Zn doping reduces complex OH-group defects. This is confirmed by the fact that the volume concentration of OH-groups decreases. It has been shown that the decrease in the luminescence intensity in $LiNbO_3$:Zn (0,04–2,01 mol. % ZnO) crystals is associated with a decrease in the concentration of Nb_{Li} point defects when Zn is introduced into lithium positions. Anomalous behavior of luminescence intensity was found in $LiNbO_3$:Zn (1,39 mol. % ZnO) crystal. This correlates well with weakly expressed concentration threshold according to Raman spectroscopy data. Thus, it has been shown that the use of the photoluminescence method in conjunction with Raman spectroscopy in the study of concentration series of crystals can be extremely informative from the standpoint of analyzing changes in the secondary structure of doped crystals.

Keywords:

lithium niobate, zinc doping, concentration threshold, Raman spectroscopy, photoluminescence, IR absorption spectroscopy

Funding:

The state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (registration number FMEZ-2025-0055).

For citation:

Manifestation of a weak concentration threshold in $LiNbO_3$:Zn (0,04–2,01 mol. % ZnO) crystals / A. A. Gabain [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 95–101. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.016.

Введение

Легирование металлическими элементами позволяет регулировать соотношение собственных и примесных точечных дефектов в кристаллах ниобата лития ($LiNbO_3$), порядок расположения катионов вдоль полярной оси кристалла и геометрию кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 в зависимости от концентрации легирующей примеси [1; 2]. Кроме того, легирование приводит к изменению композиционной однородности и оптических свойств кристаллов ниобата лития. В частности, при легировании кристалла $LiNbO_3$ катионами цинка (Zn^{2+}) или магния (Mg^{2+}) уменьшается фоторефрактивный эффект и величина коэрцитивного поля (с ~21 кВ/мм для $LiNbO_{3конг}$ до ~4,6 и ~1,4 кВ/мм для $LiNbO_3$:Mg и $LiNbO_3$:Zn соответственно) [3; 4].

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) являются чувствительными к процессам разупорядочения катионной подрешетки и деформации кислородных октаэдров O_6 кристалла $LiNbO_3$, которые происходят при изменении состава кристалла [1]. В работах [5; 6] по изменению в спектрах КРС кристаллов $LiNbO_3$:Zn (0,04–5,84 мол. % ZnO в кристалле) параметра полуширины линий с частотами 630 и 876 см$^{-1}$, соответствующих колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров A_1(TO)-типа симметрии и валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода A_1(LO)-типа симметрии [1; 7], было обнаружено следующее. Количество изломов в концентрационном поведении ширин линий с частотами 630 см$^{-1}$ A_1(TO) и 876 см$^{-1}$ A_1(LO) (пять изломов [5; 6]) существенно превышает количество порогов (3,95 и 5,19^{II} мол. % ZnO в кристалле), известных из литературных данных [2; 8–10]. Если два излома на вышеупомянутой концентрационной зависимости соответствуют первому концентрационному порогу (КП, 3,95 мол. % ZnO в кристалле (5,38 мол. % ZnO в расплаве)) и основному КП (5,19 мол. % ZnO в кристалле (6,76 мол. % ZnO в расплаве)), то оставшиеся три излома, таким образом, должны соответствовать слабовыраженным КП (кристаллы состава $LiNbO_3$:Zn (1,39; 3,43 и 5,19^{III} мол. % ZnO в кристалле)) [5].

В связи с этим представляет интерес исследовать возможность обнаружения и проявления слабовыраженного КП на основании результатов спектроскопии КРС, методами ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний ОН-групп и фотолюминесценции в ряду кристаллов $LiNbO_3$:Zn (0,04–2,01 мол. % ZnO в кристалле).

Эксперимент

Кристаллы $LiNbO_3$:Zn (0,04–2,01 мол. % ZnO в кристалле) были выращены из легированной цинком шихты конгруэнтного состава (ТУ 0.027.039, R = [Li]/[Nb] = 0,946), полученной методом прямого легирования оксидом цинка (подробный обзор дан в работе [5]). Спектры ИК-поглощения были зарегистрированы на Фурье-спектрометре IFS 66 v/s фирмы Bruker. Измерения проводились

при давлении 1,78 ГПа и комнатной температуре. Измерение спектров фотолюминесценции проводилось в 90-градусной геометрии исследуемых образцов с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu) в диапазоне длин волн 380–800 нм с разрешением 0,2 нм в нормальных условиях. ПЗС-матрица в рабочем режиме охлаждалась элементом Пельте до 243 К. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался непрерывный He-Cd лазер ($\lambda_{возб}$ = 325 нм, 15 мВт). Из каждого фотолюминесцентного спектра вычитался фоновый сигнал. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием программных комплексов LabSpec 5.5 и Origin 8.1.

Результаты

Локализация атомов водорода в структуре кристалла $LiNbO_3$ возможна в нескольких позициях, определяемых формой кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6. Форма кластеров MeO_6 не является строго правильной, и в кристалле $LiNbO_3$ имеются три различные длины связи O-O: 272, 288 и 336 пм [11]. Длины O-O и Me-O связей в кристалле $LiNbO_3$, на которых может располагаться водород, зависят от состава кристалла и степени искажения кислородно-октаэдрических кластеров MeO_6 [11; 12]. В катионной подрешетке кристалла $LiNbO_{3конг}$ присутствуют положительно (Nb_{Li}^{4+}) и отрицательно (V_{Li}^{-}) заряженные точечные дефекты [13]. Образование дефектов V_{Li} обусловлено необходимостью сохранения электронейтральности кристаллической решетки [13]. В результате в кристалле $LiNbO_3$ формируются комплексные дефекты (V_{Li}-OH), то есть дефект V_{Li}^{-} локализует положительно заряженный протон. В ИК-спектрах поглощения исследуемых кристаллов обнаруживается расщепление полосы поглощения на несколько компонент с частотами ~3470, 3483 и 3486 см$^{-1}$, относящиеся к комплексному дефекту V_{Li}-OH с различным окружением (рис. 1).

Метод ИК-спектроскопии в области валентных колебаний OH-групп по смещению полос поглощения в длинноволновую область спектра позволяет качественно оценить наличие КП в исследуемом кристалле. Так, изменений на ИК-спектре (сдвига полос в длинноволновую область, появление новых полос поглощения) не обнаруживается (см. рис. 1), следовательно, концентрация легирующих примесей не превышает порогового значения в исследуемых кристаллах. По ИК-спектрам поглощения явно не обнаружено наличие слабовыраженного КП в образцах.

На основе ИК-спектров поглощения по методу Клавира была рассчитана объемная концентрация OH-групп в кристаллах $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$:Zn (0,04–2,01 мол. % ZnO) [14]. Из рис. 2 видно, что в кристалле $LiNbO_{3конг}$ значение концентрации OH^{-}-групп заметно выше, чем в кристаллах $LiNbO_3$:Zn. При этом для кристалла $LiNbO_3$:Zn (1,39 мол. % ZnO) наблюдается наиболее высокая концентрация гидроксогрупп в ряду легированных кристаллов (см. рис. 2). Легирование кристалла ниобата лития катионами цинка сопровождается замещением цинком точечных структурных дефектов Nb_{Li} с образованием дефектов Zn_{Li}. Согласно модели Li-вакансий, образование положительно заряженного точечного дефекта Nb_{Li}^{4+} приводит к появлению 4 отрицательно заряженных точечных дефектов V_{Li}^{-} [13]. При замещении дефектов Nb_{Li}^{4+} катионом Zn^{2+} образуется дефект Zn_{Li}^{+} и уменьшается число дефектов V_{Li}^{-} до одного. Таким образом, в кристаллах $LiNbO_3$:Zn количество комплексных дефектов (V_{Li}-OH) сокращается по сравнению с кристаллом $LiNbO_{3конг}$. Меньшая концентрация OH^{-}-групп в кристаллах $LiNbO_3$:Zn (см. рис. 2) свидетельствует об общем уменьшении дефектности структуры данных кристаллов и уменьшении в них количества точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li}. Далее рассмотрим исследования фотолюминесценции, регистрируемой с «объема» кристалла, серии кристаллов $LiNbO_3$:Zn (0,04–2,01 мол. % ZnO).

На рисунке 3 представлены концентрационные изменения в спектрах фотолюминесценции серии кристаллов $LiNbO_3$:Zn (0,04–2,01 мол. % ZnO). В качестве сравнения приведен спектр номинально чистого кристалла $LiNbO_{3конг}$. Из рис. 3 видно, что экспериментально наблюдаемые спектры фотолюминесценции кристалла $LiNbO_{3конг}$ и серии кристаллов $LiNbO_3$:Zn (0,04÷2,01 мол. % ZnO) состоят из широкой сложной полосы с главными максимумами при ≈2 эВ. Так, в области до первого КП [ZnO] < 4,00 мол. % происходит монотонное уменьшение интенсивности всего спектра по мере увеличения концентрации цинка в кристалле $LiNbO_3$ вплоть до 2,01 мол. % ZnO, а положение люминесцентного гало практически не изменяется, за исключением кристалла $LiNbO_3$:Zn (1,39 мол. % ZnO) (см. рис. 3).

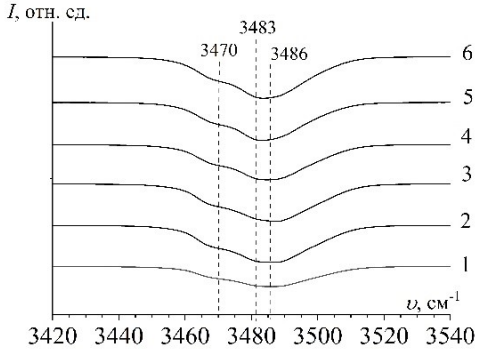


Рис. 1. ИК-спектры кристаллов $LiNbO_3$:Zn:
1 — 0 ($LiNbO_{3конг}$); *2* — 0,04; *3* — 0,07;
4 — 1,19; *5* — 1,39; *6* — 2,01 мол. % ZnO

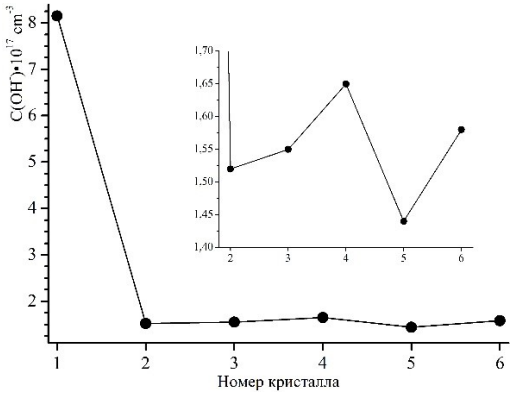


Рис. 2. Концентрация OH^--групп ($C(OH^-)\cdot10^{17}$ см$^{-3}$)
в кристаллах $LiNbO_3$:Zn:
1 — 0 ($LiNbO_{3конг}$); *2* — 0,04; *3* — 0,07;
4 — 1,19; *5* — 1,39; *6* — 2,01 мол. % ZnO

Аномальное увеличение интенсивности спектра кристалла $LiNbO_3$:Zn (1,39 мол. % ZnO), как можно увидеть из рис. 3, хорошо коррелирует с данными КРС-спектроскопии, где проявляется излом на концентрационной зависимости полуширины линии 876 см$^{-1}$ A_1(LO)-типа симметрии (рис. 4). В работе [5] такое поведение связали с наличием слабовыраженного КП. Отметим, что общая тенденция снижения интенсивности спектров кристаллов $LiNbO_3$:Zn (0,04–2,01 мол. % ZnO) может свидетельствовать об уменьшении числа собственных точечных дефектов решетки кристалла ниобата лития, в частности, об уменьшении концентрации избыточных атомов ниобия (дефектов Nb_{Li}).

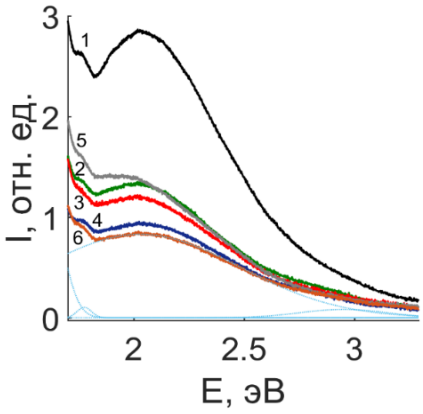


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции
кристаллов $LiNbO_3$:Zn:
1 — 0 ($LiNbO_{3конг}$); *2* — 0,04; *3* — 0,07;
4 — 1,19; *5* — 1,39; *6* — 2,01 мол. % ZnO

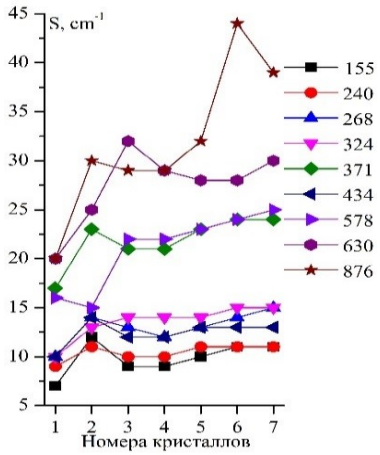


Рис. 4. Концентрационные зависимости ширин
некоторых линий в спектрах КРС в геометрии
рассеяния Y(ZX)Y кристаллов $LiNbO_3$:Zn [5]:
1 — 0 ($LiNbO_{3стех}$); *2* — 0 ($LiNbO_{3конг}$); *3* — 0,04;
4 — 0,07; *5* — 1,19; *6* — 1,39; *7* — 2,01 мол. % ZnO

Основной вклад в люминесценцию в видимой области спектра вносят прорекомбинировавшие электроны зоны проводимости на связках Nb_{Li}^{4+}-Nb_{Nb}^{5+} с образованием стабильных биполяронных пар Nb_{Li}^{4+}-Nb_{Nb}^{4+}. Последнее сопровождается эмиссией в «оранжевой» области спектра [15]. Следовательно, после разложения спектров исследованных кристаллов $LiNbO_3$:Zn на ряд элементарных полос излучения, полосу при 2,04 эВ следует, соответственно, отнести к излучательной рекомбинации пар Nb_{Li}-Nb_{Nb}. Полоса люминесценции при 2,85 эВ соответствует паре Nb^{4+}-O^-, при этом ион Nb^{5+} находится в основной позиции [16].

Как известно, с повышением концентрации до первого КП (ZnO = 4,00 мол. %) ионы Zn преимущественно и плавно вытесняют точечные дефекты Nb_{Li} [1]. При этом уменьшается количество акцепторных точечных дефектов, связанных с V_{Li}, и происходит разрушение биполяронных пар Nb_{Li}-Nb_{Nb} вплоть до концентрации ZnO = 2,01 мол. %. Из рис. 3 видно, что увеличение концентрации ионов Zn в кристалле приводит к уменьшению интенсивности полос люминесценции с максимумами при 2,04 и 2,85 эВ, соответствующих центрам свечения Nb_{Nb}-O и Nb_{Li}-Nb_{Nb}. Путем экстраполяции данных полос излучения получаем, что полное тушение центров свечения Nb_{Nb}-O и Nb_{Li}-Nb_{Nb} должно, соответственно, наблюдаться при концентрациях цинка 3,13 и 3,76 мол. % в кристалле. Последнее значение хорошо согласуется с концентрацией Zn, при которой наблюдается перераспределение точечных дефектов в структуре кристалла. Так, полное вытеснение точечных дефектов Nb_{Li} в кристаллах $LiNbO_3$:Zn наблюдается в диапазоне концентраций от 2,87 от 5,20 мол. % ZnO [17].

При малых концентрациях катионы Zn, Mg и др. способны в структуре кристалла $LiNbO_3$ образовывать мелкие электронные ловушки вблизи дна зоны проводимости, названные в работе [18] «уровнями прилипания». Следовательно, можно предположить, что малые количества ионов Zn локализуются в структуре кристалла $LiNbO_3$ в позициях ионов Li^+ идеальной стехиометрической структуры, образуя точечные дефекты Zn_{Li} [1]. Такие дефекты образуют вблизи дна зоны проводимости мелкие донорные уровни энергии в запрещенной зоне кристалла. При этом происходит повышение упорядочения катионной подрешетки и поляризуемость кислородных кластеров MeO_6 (Me — Zn, Mg) изменяется так, что форма октаэдров O_6 становится более правильной, более приближенной к форме октаэдров O_6 стехиометрического кристалла [19]. Необходимо отметить, что в идеальном стехиометрическом кристалле (для которого R = 1 и в котором отсутствуют точечные дефекты в виде рядом стоящих одноименных катионов и вакансий) нет активных центров свечения. Стоит отметить также, что точечный дефект Zn_{Li} не может участвовать в образовании биполяронных пар с Nb_{Nb}, так как у него полностью заполнена 3d-орбиталь, и поэтому он может вносить только электростатический вклад в распределение уровней энергии $Nb_{Nb}O$ пар кристалла $LiNbO_3$.

Выводы

Анализ ИК-спектров кристаллов $LiNbO_3$:Zn (0,04–2,01 мол. % ZnO) показал расщепление полосы поглощения на несколько компонент с частотами 3 470, 3 483 и 3 486 см$^{-1}$, которые относятся к комплексному дефекту V_{Li}-OH. Расчет концентрации OH^--групп выявил меньшую концентрацию OH^--групп в кристаллах $LiNbO_3$:Zn по сравнению с кристаллом $LiNbO_{3конг}$. Фотолюминесцентный анализ показал, что наблюдается уменьшение интенсивности полосы люминесценции в видимой области с максимумом при 2,04 эВ, обусловленной биполяронной парой Nb_{Li}-Nb_{Nb}. Установлено, что это связано с уменьшением концентрации точечных дефектов Nb_{Li} при внедрении катионов Zn^{2+} в литиевые октаэдры. Показано, что в кристалле $LiNbO_3$:Zn (1,39 мол. % ZnO) наблюдается аномалия в поведении интегральной интенсивности люминесценции, которую можно связать с проявлением слабовыраженного концентрационного порога по данным КРС-спектроскопии.

Список источников

1. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинников В. Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Макарова О. В., Бирюкова И. В. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития: монография. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
3. Chen Y., Yan W., Guo J., Chen S., Zhang G. Effect of Mg concentration on the domain reversal of Mg-doped $LiNbO_3$ // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 87. P. 212904(1-3).
4. Kumaragurubaran S., Takekawa S., Nakamura M., Ganesamoorthy S., Terabe K., Kitamura K. Domain inversion and optical damage in Zn doped near-stoichiometric lithium niobate crystal // Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science and Photonic Applications Systems Technologies. 2005. P. 393–395.
5. Титов Р. А. Технологические и структурные факторы формирования физических характеристик нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором: дис. … канд. тех. наук. Апатиты, 2023. 203 с.

6. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Яничев А. А., Титов Р. А., Макарова О. В. Особенности получения и строения кристаллов $LiNbO_3$:Zn в области концентрационного порога 6.76 мол. % ZnO // Журнал технической физики. 2017. Т. 87, No 3. С. 394–400.
7. Fontana M. D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices. Appl. Phys. Rev. 2015. Vol. 2. P. 040602 (1-14).
8. Чёрная Т. С., Волк Т. Р., Верин И. А., Симонов В. И. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность // Кристаллография. 2008. Т. 53, No 4. С. 612–617.
9. Палатников М. Н., Бирюкова И. В., Макарова О. В., Ефремов В. В., Кравченко О. Э., Скиба В. И., Сидоров Н. В., Ефремов И. Н. Выращивание сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$<Zn> // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, No 4. С. 428–432.
10. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Sidorov N. V., Efremov V. V., Efremov I. N., Teplyakova N. A., Manukovskaya D. V. Research of Concentration Conditions for Growth of Strongly Doped $LiNbO_3$:Zn Single Crystals. P. 87–99. Advanced Materials — Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London. Springer Proceedings in Physics. V. 175. Springer — International Publishing Switzerland, 2016. 707 p.
11. Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R. and Diéguez E. Hydrogen in lithium niobate // Advances in Physics. 1996. Vol. 45 (5). P. 349–392.
12. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfalvi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Z., Polgar K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate // Applied Physics Reviews. 2015. Vol. 2 (4). P. 040601 (1-28).
13. Lyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J.K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions // Journal of Solid State Chemistry. 1992. Vol. 101 (2). P. 340–352.
14. Klauer S., Wohlecke M., Kapphan S. Influence of H-D isotopic substitution on the protonic conductivity of $LiNbO_3$ // Physical Review B. 1992. Vol. 45 (6). P. 2786–2799.
15. Smirnov M., Manukovskaya D., Sidorov N., Palatnikov M. Features of the defect structure and luminescence of nominally pure lithium niobate crystals produced using different technologies // Materials. 2023. Vol. 16 (1). P. 255–277.
16. Klose F., Wöhlecke M., Kapphan S. Uv-excited luminescence of $LiNbO_3$ and $LiNbO_3$:Mg // Ferroelectrics. 1989. Vol. 92 (1). P. 181–187.
17. Чёрная Т. С., Максимов Б. А., Волк Т. Р., Рубинина Н. М., Симонов В. И. Атомы Zn в ниобате лития и механизмы их вхождения в кристалл // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73, No 2. С. 110–113.
18. Блистанов А. А., Любченко В. М., Горюнова А. Н. Рекомбинационные процессы в кристаллах $LiNbO_3$ // Кристаллография. 1998. Т. 43, No 1. С. 86–91.
19. Сидоров Н. В., Яничев А. А., Палатников М. Н., Габаин А. А. Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов $LiNbO_3$:Zn и их проявление в спектре комбинационного рассеяния света // Оптика и Спектроскопия. 2014. Т. 116, No 2. С. 306–315.

References

1. Sidorov N. V., Volk T. R., Mavrin B. N., Kalinnikov V. T. *Niobat litiya: defekty, fotorefrakciya, kolebatel'nyj spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefraction, vibrational spectrum, polaritons.]. Moscow, Nauka, 2003, 255 p. (In Russ.).
2. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V., Birjukova I. V. *Fundamental'nye aspekty tehnologii sil'no legirovannyh kristallov niobata litija: monografija* [Fundamental aspects of the technology of highly alloyed lithium niobate crystals: monograph]. Apatity, KNC RAN, 2017, 241 p. (In Russ.).
3. Chen Y., Yan W., Guo J., Chen S., Zhang G. Effect of Mg concentration on the domain reversal of Mg-doped $LiNbO_3$. *Appl. Phys. Lett*., 2005, Vol. 87, pp. 212904(1-3).
4. Kumaragurubaran S., Takekawa S., Nakamura M., Ganesamoorthy S., Terabe K., Kitamura K. Domain inversion and optical damage in Zn doped near-stoichiometric lithium niobate crystal. *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science and Photonic Applications Systems Technologies*б 2005б pp. 393–395.
5. Titov R. A. *Tekhnologicheskie i strukturnye faktory formirovaniya fizicheskih harakteristik nelinejno-opticheskih monokristallov niobata litiya, legirovannyh cinkom i borom: dis. … kand. tekh. nauk* [Technological and structural factors of physical characteristics formation of nonlinear optical lithium niobate single crystals doped with zinc and boron. PhD (Engineering) diss.]. Apatity, 2023, 203 p. (In Russ.).

6. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Yanichev A. A., Titov R. A., Makarova O. V. Specific features of growth and structure of $LiNbO_3$:Zn crystals near the ZnO concentration threshold of 6.76 mol %. *Tech. Phys*., 2017, Vol. 62, No 3, pp. 417–423.
7. Fontana M. D., Bourson P. Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices. *Appl. Phys. Rev*., 2015, Vol. 2, pp. 040602 (1-14).
8. Chernaya T. S., Volk T. R., Verin I. A., Simonov V. I. Threshold concentrations in zinc-doped lithium niobate crystals and their structural conditionality. *Crystallogr. Rep*., 2008, Vol. 53, No 4, pp. 573–578.
9. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Efremov V. V., Kravchenko O. E., Skiba V. I., Sidorov N. V., Efremov I. N. Growth of heavily doped $LiNbO_3$<Zn> crystals. *Inorg. Mater.*, 2015, Vol. 51, No 4, pp. 375–379.
10. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Sidorov N. V., Efremov V. V., Efremov I. N., Teplyakova N. A., Manukovskaya D. V. Research of Concentration Conditions for Growth of 184 Strongly Doped $LiNbO_3$:Zn Single Crystals. P. 87-99. *Advanced Materials — Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications*, Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London. Springer Proceedings in Physics. V. 175. Springer — International Publishing Switzerland, 2016, 707 p.
11. Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R. and Diéguez E. Hydrogen in lithium niobate. *Adv. Phys*., 1996, Vol. 45, No 5, pp. 349–392.
12. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfalvi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Z., Polgar K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate. *Appl. Phys. Rev*., 2015, Vol. 2, I. 4, pp. 040601 (1–28).
13. Lyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J.K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions. *J. Solid State Chem*., 1992, Vol. 101, I. 2, pp. 340–352.
14. Klauer S., Wohlecke M., Kapphan S. Influence of H-D isotopic substitution on the protonic conductivity of $LiNbO_3$. *Phys. Rev. B*., 1992, Vol. 45, I. 6, pp. 2786–2799.
15. Smirnov M., Manukovskaya D., Sidorov N., Palatnikov M. Features of the defect structure and luminescence of nominally pure lithium niobate crystals produced using different technologies. *Materials*, 2023, Vol. 16, No 1, pp. 255–277.
16. Klose F., Wöhlecke M., Kapphan S. Uv-excited luminescence of $LiNbO_3$ and $LiNbO_3$:Mg. *Ferroelectrics*, 1989, Vol. 92, I. 1, pp. 181–187.
17. Chernaya T. S., Maksimov B. A., Volk T. R., Rubinina N. M., Simonov V. I. Zn atoms in lithium niobate and mechanism of their insertion into crystals. *JETP Lett*., 2001, Vol. 73, No 2, pp. 103–106.
18. Blistanov A. A., Lyubchenko V. M., Goryunova A. N. Recombination processes in $LiNbO_3$ crystals. *Crystallogr. Rep*., 1998, Vol. 43, No 1, pp. 78–82.
19. Sidorov N. V., Yanichev A. A., Palatnikov M. N., Gabain A. A. Effects of the ordering of structural units of the cationic sublattice of $LiNbO_3$:Zn crystals and their manifestation in Raman spectra. *Opt. Spectrosc*., 2014, Vol. 116, No 2, pp. 281–290.

Информация об авторах

А. А. Габаин — ведущий инженер;
Л. А. Бобрева — кандидат технических наук, научный сотрудник;
Р. А. Титов — кандидат технических наук, научный сотрудник;
М. В. Смирнов — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;
Н. В. Сидоров — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник;
М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

A. A. Gabain — Leading Engineer;
L. A. Bobreva — PhD (Engineering), Researcher;
R. A. Titov — PhD (Engineering), Researcher;
M. V. Smirnov — PhD (Physics & Mathematics), Researcher;
N. V. Sidorov — DSc (Physics & Mathematics), Principal Researcher;
M. N. Palatnikov — DSc (Engineering), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 18.06.2025; одобрена после рецензирования 09.07.2025; принята к публикации 23.07.2025.
The article was submitted 18.06.2025; approved after reviewing 09.07.2025; accepted for public 23.07.2025.

Научная статья
УДК 539.26, 548.4
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.017

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ПО ДАННЫМ ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Александра Владимировна Кадетова[1], Ольга Владимировна Токко[2], Михаил Николаевич Палатников[3], Ирина Викторовна Бирюкова[4]
[1, 3, 4]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1, 2]Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия
[1]ttyc9@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3605-0897
[2]solvak@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0001-5928-7198
[3]m.palatnikov@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0001-9686-0563
[4]i.biriukova@ksc.ru

Аннотация

Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) установлена дефектная структура кристалла $LiNbO_3$:Er:Mg (0,54:3,59 мол. %). Показано, что при использовании гомогенного легирования Mg занимает не только позиции лития в структуре, но и позиции пустого октаэдра. Суммарная концентрация собственных дефектов в образце $LiNbO_3$:Er:Mg выше, чем в кристалле, легированном только Mg. Помимо точечных дефектов в исследуемом кристалле присутствуют протяженные дефекты, представляющие собой нарушения чередования катионов.

Ключевые слова:

ниобат лития, двойное легирование, рентгеновская дифракция, дефектная структура

Финансирование:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-20004.

Для цитирования:

Анализ изменения дефектной структуры кристаллов ниобата лития двойного легирования по данным порошковой рентгеновской дифракции / А. В. Кадетова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 102–107. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.017.

Original article

X-RAY ANALYSIS OF CHANGES IN THE DEFECT STRUCTURE OF CO-DOPED LITHIUM NIOBATE CRYSTALS

Alexandra V. Kadetova[1], Olga V. Tokko[2], Mikhail N. Palatnikov[3], Irina V Biryukova[4]
[1, 3, 4]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[1, 2]Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
[1]ttyc9@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3605-0897
[2]solvak@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0001-5928-7198
*[3]m.palatnikov@*ksc.ru*, https://orcid.org/0000-0001-9686-0563*
[4]i.biriukova@ksc.ru

Abstract

The defect structure of the $LiNbO_3$:Er:Mg (0.54:3.59 mol%) crystal was determined by X-ray diffraction analysis (XRD). It was shown that Mg occupied both lithium and empty octahedron positions in the structure of the crystal obtained by homogeneous doping. The total concentration of intrinsic defects in the $LiNbO_3$:Er:Mg sample was higher than in the crystal doped only with Mg. In addition to point defects, the crystal under study contains extended defects which represent disturbances in the alternation of cations.

Keywords:

lithium niobate, double doping, XRD, structural defects

Funding:

The research is implemented with financial support by Russian Science Foundation, project no 24-13-20004.

For citation:

X-ray analysis of changes in the defect structure of co-doped lithium niobate crystals / A. V. Kadetova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 102–107. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.017.

Введение

Кристаллы $LiNbO_3$, легированные эрбием, сочетают в себе лазерные свойства примеси и нелинейно-оптические свойства матрицы-основы [1]. Спектральный пик ионов Er^{3+} приходится на длину волны 1,54 мкм, что соответствует излучательному переходу $4I_{13/2}$–$4\ I_{15/2}$. Добавление эрбия позволяет использовать кристаллы ниобата лития в оптических линиях связи в качестве усилителей [2]. Однако эффективность использования данных кристаллов в оптических устройствах уменьшается из-за их низкой чувствительности к оптическим повреждениям [3]. Для решения данной проблемы кристаллы $LiNbO_3$ легируют нефоторефрактивными примесями. На сегодняшний день самым востребованным методом повышения стойкости кристаллов $LiNbO_3$ к оптическому повреждению является легирование магнием [4].

Целью данной работы было установить влияние на структурное состояние ниобата лития совместного добавления магния и эрбия в его матрицу. Исследуемый кристалл ($LiNbO_3$:Er:Mg, 0,54:3,59 мол. %) был получен методом Чохральского сотрудниками лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН. Примеси вводились методом гомогенного легирования (примесь вводят в Nb_2O_5 на стадии его выделения из высокочистых ниобийсодержащих растворов), преимуществом которого является более однородное распределение легирующей добавки по объему выращенной були [5].

Для анализа изменения дефектной структуры $LiNbO_3$ при совместном легировании эрбием и магнием структурные данные сравнивались с раннее полученными данными для номинально чистого кристалла ниобата лития конгруэнтного и стехиометрического составов [6; 7], а также с данными для кристаллов $LiNbO_3$:Mg, $LiNbO_3$:Mg:B (концентрация бора в кристалле ~10^{-3} мол. %.), полученных по аналогичной технологии и с близкими концентрациями Mg в кристалле [8; 9]. Номинально чистый кристалл $LiNbO_3$ состава, близкого к стехиометрическому, выращивался методом HTTSSG (High Temperature Top Seeded Solution Growth) с добавлением к исходному расплаву флюса K_2O.

Результаты

Исследование дефектной структуры, в частности установление модели расположения собственных и примесных дефектов, проводилось методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции. В качестве стартовых моделей расположения собственных дефектов использовались общеизвестные модели, предложенные в литературе [10–12]. На рис. 1 представлена элементарная ячейка ниобата лития и возможные модели (M1-M8) расположения в ней собственных дефектов с указанием количества дефектов (литиевых и ниобиевых вакансий), необходимых для зарядовой компенсации. Примесь (Me: Mg^{2+}, Er^{3+}) также может занимать регулярные позиции лития, ниобия и пустого октаэдра (M9-M11).

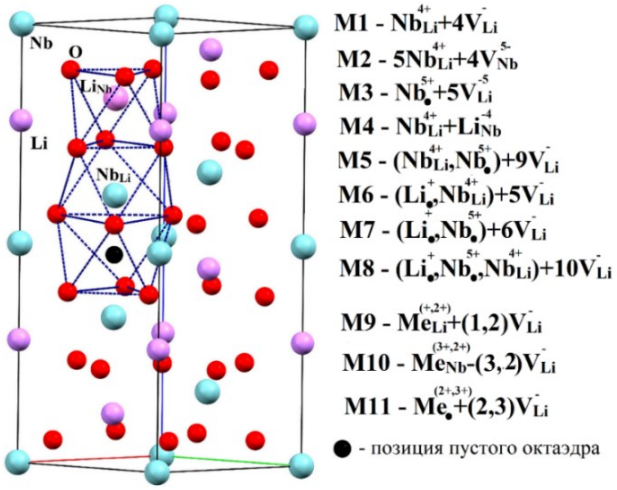


Рис. 1. Элементарная ячейка $LiNbO_3$. Модели собственных (M1-M8) и примесных (M9-M11) дефектов в структуре ниобата лития

Для установления дефектной структуры исследуемого кристалла уточнялись все возможные комбинации моделей примесных и собственных дефектов. В случае двойного легирования рассматривалось 40 стартовых моделей. Уточнение методом Ритвельда проводилось с использованием программного комплекса MRIA [13].

В таблице 1 представлены уточненные дефектные модели для исследуемого образца $LiNbO_3$:Er:Mg, которые были отобраны по наименьшим R-факторам.

Низкие значения R-факторов не всегда свидетельствуют о том, что модель подобрана правильно. Для выбора наиболее вероятностной модели дополнительно по уточненным значениям заселенностей (G) рассчитываются значения электронейтральности и оценивается стабильность структурных характеристик модели в процессе уточнения.

Согласно вышеперечисленным критериям, наиболее вероятностной модели описания дефектной структуры исследуемого кристалла $LiNbO_3$:Er:Mg соответствовала модель $(Li_{0,911}Nb_{0,023}Er_{0,005}Mg_{0,027}V_{0,034})[Nb_{0,022}Mg_{0,017}](Nb_{0,91}V_{0,09})$ (см. табл. 1).

Таблица 1

Полученные модели дефектной структуры кристалла $LiNbO_3$:Er:Mg (0,54:3,59 мол. %) и соответствующие значения R-факторов (факторов недостоверности). В квадратных скобках указана позиция пустого октаэдра

№	Формула	Факторы недостоверности
1	$(Li_{0,911}Nb_{0,023}Er_{0,005}Mg_{0,027}V_{0,034})[Nb_{0,022}Mg_{0,017}](Nb_{0,91}V_{0,09})$	Rp(%) = 7,83, Rwp(%) = 10,53
2	$(Li_{0,94}Er_{0,009}Mg_{Li0,037}V_{0,014})[Nb_{0,02}](Nb_{0,9}V_{0,1})O_3$	Rp(%) = 7,92, Rwp(%) = 10,64
3	$(Li_{0,98}Nb_{0,015}Er_{0,002}V_{0,003})[Mg_{0,06}](Nb_{0,88}V_{0,12})O_3$	Rp(%) = 8,11, Rwp(%) = 10,86
4	$(Li_{0,9}Nb_{0,02}Er_{0,005}Mg_{0,04}V_{0,035})[Nb_{0,02}](Nb_{0,9}V_{0,01})O_3$	Rp(%) = 7,96, Rwp(%) = 10,60
5	$(Li_{0,98}Nb_{0,017}Mg_{0,022})[Nb_{0,014}Mg_{0,016}Er_{0,005}](Nb_{0,89}V_{0,011})O_3$	Rp(%) = 8,09, Rwp(%) = 10,98

На рисунке 2 приведен графический результат уточнения методом Ритвельда для исследуемого образца $LiNbO_3$:Er:Mg (0,54:3,59 мол. %). Рентгенограмма получена на дифрактометре ДРОН-6 в медном монохроматизированном излучении (λ = 1,54178 Å).

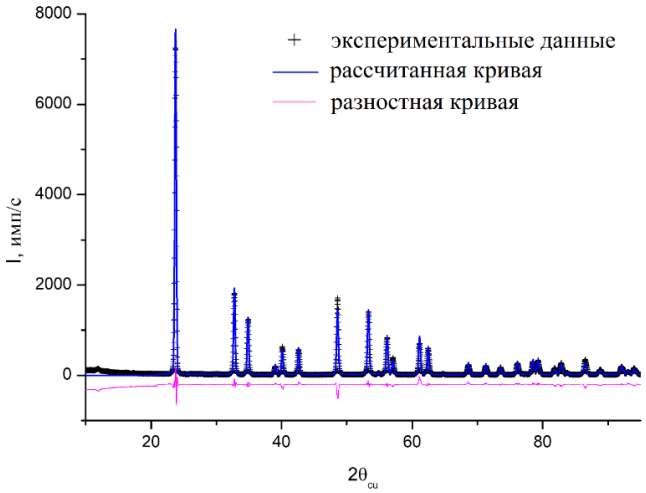


Рис. 2. Графический результат уточнения структурных характеристик исследуемого кристалла $LiNbO_3$:Er:Mg (0,54:3,59 мол. %). Критерии несоответствия (факторы недостоверности) профилей теоретической и экспериментальной рентгенограмм: R_p(%) = 7,83; R_{wp}(%) = 10,53

В областях углов рассеяния от 11 до 22° и от 25,3 до 31° на рентгенограмме наблюдались слабые отражения — сверхструктурные линии, запрещенные пространственной группой симметрии R3c. Наличие данных отражений связано с возникновением протяженных дефектов, представляющих собой нарушения чередования катионов [14].

В таблице 2 приведены уточненные значения периодов элементарной ячейки для исследуемого в работе кристалла в сравнении с данными для номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ и кристаллов $LiNbO_3$:Mg, $LiNbO_3$:Mg:B, полученных по аналогичной технологии и с близкими концентрациями Mg.

Таблица 2

Уточненные значения периодов и объема элементарной ячейки легированных кристаллов $LiNbO_3$:Er:Mg, $LiNbO_3$:Mg, $LiNbO_3$:Mg:B, а также номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$

Периоды и объем элементарной ячейки	$LiNbO_3$		Легированные кристаллы $LiNbO_3$ (концентрация примесей) мол. %		
	1	2	3	4	5
	Близкий к стех. [6]	Конгр. [7]	(Er:Mg) (0,54:3,59)	(Mg) (4,74) [8]	(Mg:B) (3,7) [9]
a, Å	5,1428	5,1496	5,1533	5,1488	5,1468
c, Å	13,8443	13,8670	13,8577	13,8644	13,8569
V, Å^3	317,09	318,45	318,70	318,29	317,88

Объем элементарной ячейки кристалла $LiNbO_3$:Er:Mg больше, чем у кристаллов номинально чистого состава и у кристаллов $LiNbO_3$:Mg, $LiNbO_3$:Mg:B. При этом для исследуемого кристалла значение периода *a* выше по сравнению с остальными кристаллами, а значение периода *c* выше по сравнению с кристаллами 1, 5 и ниже по сравнению с 2, 4 (см. табл. 2). Наименьший объем имеет кристалл состава, близкого к стехиометрическому, он содержит минимальное количество собственных дефектов.

В таблице 3 приведены уточненные значения коэффициентов заполнения позиций (Li, Nb, собственных и примесных дефектов) и количество вакансий по литию (V_{Li}) и ниобию (V_{Nb}).

Во всех образцах, за исключением номинально чистого кристалла конгруэнтного состава, концентрация ниобиевых вакансий выше, чем концентрация литиевых вакансий, это указывает на то, что в основном компенсация заряда при образовании собственных и примесных дефектов происходит за счет образования ниобиевых вакансий.

Таблица 3

Количество дефектов и вакансий (V) в $LiNbO_3$:Er:Mg, $LiNbO_3$:Mg, $LiNbO_3$:Mg:B, а также в номинально чистых кристаллах $LiNbO_3$

Дефекты	Заселенность позиций (G)				
	$LiNbO_{3стех}$ [6]	$LiNbO_{3конг}$ [7]	$LiNbO_3$:Er:Mg	$LiNbO_3$:Mg [8]	LiNbO:Mg:B [9]
V_{Li}	0,007	0,033	0,034	0,014	0,011
V_{Nb}	0,014	0,000	0,090	0,09	0,044
Nb_{Li}	0,004	0,013	0,023	0,011	0,014
$Nb_{окт}$	—	—	0,022	0,027	0,017
Er_{Li}	—	—	0,005	—	—
Mg_{Li}	—	—	0,027	0,025	0,017
$Mg_{окт}$	—	—	0,017	0,02	0,025

Полученная наиболее вероятностная модель описания дефектной структуры $LiNbO_3$:Er:Mg аналогична таковой для кристаллов $LiNbO_3$:Mg и $LiNbO_3$:Mg:B (см. табл. 3). Часть атомов Mg занимает позиции лития и часть позиции пустого октаэдра. В кристалле с добавлением небольшого количества бора (~10^{-3} мол. %) концентрация магния в пустом октаэдре выше, чем в позиции лития. В остальных образцах — обратная ситуация: эрбий занимает только позицию лития.

Суммарная концентрация дефектов Nb_{Li}, $Nb_{окт}$ и вакансий V_{Li}, V_{Nb} в образце $LiNbO_3$:Er:Mg выше, чем в образцах $LiNbO_3$:Mg и $LiNbO_3$:Mg:B

Выводы

Методами РСА исследована дефектная структура кристалла ниобата лития при совместном легировании магнием и эрбием. Установлена модель описания дефектной структуры $LiNbO_3$:Er:Mg (0,54:3,59 мол. %) — $(Li_{0,911}Nb_{0,023}Er_{0,005}Mg_{0,027}V_{0,034})[Nb_{0,022}Mg_{0,017}](Nb_{0,91}V_{0,09})$.

Сравнение с данными для кристалла $LiNbO_3$:Mg, полученного таким же методом и с близкой концентрацией примеси, показало, что модели расположения собственных и примесных дефектов аналогичны. Однако суммарная концентрация собственных дефектов в образце $LiNbO_3$:Er:Mg выше.

Компенсация заряда при образовании собственных и примесных дефектов происходит за счет образования ниобиевых и литиевых вакансий с преобладанием первых.

Помимо данных дефектов в исследуемом кристалле присутствуют протяженные дефекты, представляющие собой нарушения чередования катионов, а именно: нормальная последовательность укладки катионов вдоль оси c — Li, Nb, ●, Li, Nb, ●, Li, Nb … ($LiNbO_3$, R3c) — локально заменяется чередованием катионов, характерным для $LiNbO_3$ с пространственной группой симметрии $R\bar{3}$ — Nb, Li, ●, Li, Nb, ● , Nb, Li … (● — пустой октаэдр).

Список источников

1. Sánchez-Dena O., David Villalobos-Mendoza S., Farías R., David Fierro-Ruiz C. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed—Part II // Crystals. 2020. Vol. 10, № 11. P. 990.
2. Mkhitaryan N., Zaraket J., Kokanyan N., Kokanyan E., Aillerie M. Electro-optic properties of singly and doubly doped lithium niobate crystal by rare earth elements for optoelectronic and laser applications // The European Physical Journal Applied Physics. 2019. Vol. 85, № 3. P. 30502.
3. Yang W.-S., Lee H.-Y., Yoon D.-H. Segregation and laser properties of Er/Mg co-doped $LiNbO_3$ single crystal // Journal of Crystal Growth. 2002. Vol. 244. P. 49–52.
4. Chen Y., Yan W., Guo J., Chen S., Zhang G. et al. Effect of Mg concentration on the domain reversal of Mg-doped $LiNbO_3$ // Applied Physics Letters. 2005. V. 87. P. 212904.
5. Маслобоева С. М., Арутюнян Л. Г. Получение гомогенно легированной эрбием шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов высокого оптического качества // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: сб. науч. тр. / Нац. акад. наук Беларуси; Ин-т химии новых материалов; науч. ред. В. Е. Агабеков, Е. В. Королева, К. Н. Гусак. Минск: Беларус. Навука, 2013. С. 239–250.
6. Tokko O. V., Kadetova A. V., Prusskii A. I., Smirnov M. V., Palatnikov M. N., Sidorov N. V. Structure and Luminescent Properties of Double-Doped $LiNbO_3$:Zn:Mg Crystals // Phys. Status Solidi A. 2024. P. 2300796.
7. Fedorova E. P., Aleshina L. A., Sidorov N. V., Chufyrev P. G., Yanichev A. A., Palatnikov M. N., Voskresenskii V. M., Kalinnikov V. T. Stoichiometry and Doping Effects on Cation Ordering in $LiNbO_3$ Crystals // Inorganic Materials. 2010. Т. 46, № 2. С. 206–211.
8. Palatnikov M., Makarova O., Kadetova A., Sidorov N., Teplyakova N., Biryukova I., Tokko O. Structure, Optical Properties and Physicochemical Features of $LiNbO_3$:Mg,B Crystals Grown in a Single Technological Cycle: An Optical Material for Converting Laser Radiation // Materials. 2023. V. 16. P. 4541.
9. Titov R. A., Kadetova A. V., Manukovskaya D. V., Smirnov M. V., Tokko O. V., Sidorov N. V., Biryukova I. V., Masloboeva S. M., Palatnikov M. N. Features of the Defect Structure of $LiNbO_3$:Mg:B Crystals of Different Composition and Genesis // Materials. 2025. V. 18, № 2. P. 436.
10. Lerner P., Legras C., Dumas J. P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium // J. Cryst. Growth. 1968. V. 3. P. 231–235.
11. Peterson C. E., Carnevale A. Linewidths in nonstoichiometric Lithium Niobate // J. Chem. Phys. 1977. V. 56. P. 4848–4851.
12. Zotov N., Boysen H., Frey F., Metzger T., Born E. Cation substitution models of congruent $LiNbO_3$ investigated by X-ray and neutron powder diffraction // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. P. 145–152.
13. Zlokazov V. B., Chernyshev V. V. MRIA — a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra // J. Appl. Crystall. 1992. V. 25. P. 447–451.
14. Kadetova A. V., Tokko O. V., Prusskii A. I., Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Teplyakova N. A. Intrinsic stacking fault of the ilmenite type in the structure of lithium niobate crystals of various compositions // Materialia. 2023. V. 28. P. 101770.

References

1. Sánchez-Dena O., David Villalobos-Mendoza S., Farías R., David Fierro-Ruiz C. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed—Part II. *Crystals*, 2020, Vol. 10, No. 11, p. 990.
2. Mkhitaryan N., Zaraket J., Kokanyan N., Kokanyan E., Aillerie M. Electro-optic properties of singly and doubly doped lithium niobate crystal by rare earth elements for optoelectronic and laser applications. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2019, Vol. 85, No 3, p. 30502.
3. Yang W.-S., Lee H.-Y., Yoon D.-H. Segregation and laser properties of Er/Mg co-doped $LiNbO_3$ single crystal. *Journal of Crystal Growth*, 2002, Vol. 244, pp. 49–52.
4. Chen Y., Yan W., Guo J., Chen S., Zhang G. et al. Effect of Mg concentration on the domain reversal of Mg-doped $LiNbO_3$. *Applied Physics Letters*, 2005, Vol. 87, p. 212904.

5. Masloboeva S. M., Arutyunyan L. G. Poluchenie gomogenno legirovannoj erbiem shihty niobata litija dlja vyrashchivanija monokristallov vysokogo opticheskogo kachestva [Obtaining a homogeneously erbium-doped charge lithium niobate for growing high-quality optical single crystals]. *Himicheskije reaktivy, reagenty i processy malotonnagnoj himii.* Minsk, Belarus. Navuka, 2013, pp. 239–250. (In Russ.).
6. Tokko O. V., Kadetova A. V., Prusskii A. I., Smirnov M. V., Palatnikov M.N., Sidorov N.V. Structure and Luminescent Properties of Double-Doped $LiNbO_3$:Zn:Mg Crystals. Phys. *Status Solidi A*, 2024, p. 2300796.
7. Fedorova E. P., Aleshina L. A., Sidorov N. V., Chufyrev P. G., Yanichev A. A., Palatnikov M. N., Voskresenskii V. M., Kalinnikov V. T. Stoichiometry and Doping Effects on Cation Ordering in $LiNbO_3$ Crystals. *Inorganic Materials*, 2010, Vol. 46, No 2, pp. 206–211.
8. Palatnikov M., Makarova O., Kadetova A., Sidorov N., Teplyakova N., Biryukova I., Tokko O. Structure, Optical Properties and Physicochemical Features of $LiNbO_3$:Mg,B Crystals Grown in a Single Technological Cycle: An Optical Material for Converting Laser Radiation. *Materials*, 2023, Vol. 16, p. 4541.
9. Titov R. A., Kadetova A. V., Manukovskaya D. V., Smirnov M. V., Tokko O. V., Sidorov N. V., Biryukova I. V., Masloboeva S. M., Palatnikov M. N. Features of the Defect Structure of $LiNbO_3$:Mg:B Crystals of Different Composition and Genesis. *Materials*, 2025, Vol. 18, No. 2, p. 436.
10. Lerner P., Legras C., Dumas J. P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium. *J. Cryst. Growth*, 1968, Vol. 3, pp. 231–235.
11. Peterson C. E., Carnevale A. Linewidths in nonstoichiometric Lithium Niobate. *J. Chem. Phys*, 1977, Vol. 56, pp. 4848–4851.
12. Zotov N., Boysen H., Frey F., Metzger T., Born E. Cation substitution models of congruent $LiNbO_3$ investigated by X-ray and neutron powder diffraction. *J. Phys. Chem. Solids*, 1994, Vol. 55, pp. 145–152.
13. Zlokazov V. B., Chernyshev V. V. MRIA—a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra. *J. Appl. Crystall*, 1992, Vol. 25, pp. 447–451.
14. Kadetova A. V., Tokko O. V., Prusskii A. I., Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Teplyakova N. A. Intrinsic stacking fault of the ilmenite type in the structure of lithium niobate crystals of various compositions. *Materialia*, 2023, Vol. 28, p. 101770.

Информация об авторах

А. В. Кадетова — кандидат физико-математических наук, инженер, старший преподаватель;
О. В. Токко — кандидат физико-математических наук, доцент;
М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник;
И. В. Бирюкова — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

A. V. Kadetova — PhD (Physics & Mathematics), Engineer; Senior Lecturer;
O. V. Tokko — PhD (Physics & Mathematics), Associate Professor;
M. N. Palatnikov — DSc (Engineering), Principal Researcher;
I. V. Biryukova — PhD (Engineering), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 05.06.2025; одобрена после рецензирования 19.06.2025; принята к публикации 03.07.2025.
The article was submitted 05.06.2025; approved after reviewing 19.06.2025; accepted for publication 03.07.2025.

Научная статья
УДК 66.017, 535.37
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.018

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ДЕФЕКТОВ OH^--ГРУПП И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ $LiNbO_3$:Gd (0,003–0,26 мас. %)

Максим Владимирович Смирнов[1], Любовь Александровна Бобрева[2], Роман Алексеевич Титов[3], Михаил Николаевич Палатников[4]
[1–4]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]m.smirnov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-2645-5524
[2]l.bobreva@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0001-5367-295X
[3]r.titov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-7907-623X
[4]m.palatnikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9686-0563

Аннотация

Проведено исследование влияния гадолиния на дефектную структуру и люминесцентные свойства кристаллов $LiNbO_3$:Gd (0,003, 0,05 и 0,26 мас. %) с применением ИК-спектроскопии в области валентных колебаний OH^--групп и фотолюминесцентного анализа. По ИК-спектрам найден концентрационный порог гадолиния в исследуемых кристаллах, при котором изменяется дефектная структура кристалла, и проведен анализ изменения объемной концентрации OH^--групп. По спектрам возбуждения кристаллов $LiNbO_3$:Gd (0,003 и 0,05 мас. %) выявлены основные особенности полос поглощения (250–260 и 308 нм) и причина их появления. Установлена зависимость интенсивности люминесценции исследуемых кристаллов от концентрации легирующей примеси и селективного возбуждения.

Ключевые слова:

ниобат лития, гадолиний, редкоземельный элемент, дефекты, OH^--группы, люминесцентные свойства

Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Мурманской области научно-исследовательских проектов молодых ученых (№ 35 от 31 января 2025 г.).

Для цитирования:

Исследование комплексных дефектов OH^--групп и люминесцентных центров в кристаллах $LiNbO_3$:Gd (0,003–0,26 мас. %) / М. В. Смирнов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 108–114. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.018.

Original article

INVESTIGATION OF OH GROUPS COMPLEX DEFECTS AND LUMINESCENT CENTERS IN $LiNbO_3$:Gd (0.003–0.26 wt%) CRYSTALS

Maxim V. Smirnov[1], Lyubov A. Bobreva[2], Roman A. Titov[3], Mikhail N. Palatnikov[4]
[1–4]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[1]m.smirnov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-2645-5524
[2]l.bobreva@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0001-5367-295X
[3]r.titov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-7907-623X
[4]m.palatnikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9686-0563

Abstract

The effect of gadolinium on the defect structure and luminescent properties of $LiNbO_3$:Gd crystals (0.003, 0.05, and 0.26 wt%) was studied using IR spectroscopy the field of OH^- stretching vibrations and photoluminescence analysis. Based on IR spectral data, the threshold concentration of gadolinium has been determined. At this concentration, the defective crystal structure of the studied crystals changes; changes in the volume concentration of OH groups were also analyzed. Based on excitation spectra of $LiNbO_3$:Gd crystals (0.003 and 0.05 wt%), the main features of the absorption bands (250–260 and 308 nm) and their causes have been identified. The dependence of the crystal luminescence intensity on the dopant concentration and selective excitation has been established.

Keywords:

lithium niobate, gadolinium, rare earth element, defects, OH groups, luminescent properties

Funding:
This work was carried out with financial support from the Government of the Murmansk Region for research projects of young scientists (no. 35 dated January 31, 2025).
For citation:
Investigation of OH groups complex defects and luminescent centers in $LiNbO_3$:Gd (0.003–0.26 wt%) crystals / M. V. Smirnov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 108–114. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.018.

Введение

К числу наиболее важных сегнетоэлектрических материалов относится монокристалл ниобата лития ($LiNbO_3$), который обладает уникальным набором физических свойств (сегнетоэлектрические, нелинейно-оптические, электрооптические и др.) и применяется в качестве функционального материала фотоники, оптоэлектроники, лазерной техники. Легирование ниобата лития ионами переходных металлов или редкоземельных элементов (РЗЭ) является эффективным методом улучшения оптических свойств кристалла и, таким образом, расширения области его применения [1]. Одно из актуальных направлений исследований связано с улучшением оптических характеристик посредством управления дефектной структурой кристалла $LiNbO_3$ для его применения в качестве оптической среды в лазерных системах, фотонных и нелинейных устройствах. Однако эффект фоторефракции и спонтанная люминесценция является лимитирующим фактором для создания таких материалов.

На основе кристаллов $LiNbO_3$, активированных РЗЭ с недостроенной 4f-орбиталью, можно получать функциональные материалы с перестраиваемой частотой излучательных переходов РЗЭ. Введение несколько определенных РЗЭ в решетку кристалла $LiNbO_3$ позволяет реализовать трансфер энергии по схеме РЗЭ↔РЗЭ или РЗЭ↔собственные центры люминесценции и расширяет потенциальное применение в качестве люминесцентных материалов. Гадолиний относится к лантаноидам, и его электронная конфигурация соответствует $[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$. Несмотря на то, что ион Gd^{3+} не является люминесцентно-активным элементом, его переходы находятся в области 300 нм, что позволяет ему активно участвовать в трансфере энергии между центрами люминесценции [2]. Исследования особенностей люминесценции кристаллов $LiNbO_3$:Gd в литературе не освещены. Однако такого рода исследование является актуальным с фундаментальной точки зрения, так как оно позволяет прояснить влияние ионов Gd^{3+} на релаксационные процессы в кристалле, а также установить концентрационные закономерности в спектрах возбуждения и люминесценции кристалла.

В процессе роста кристаллов $LiNbO_3$ в воздушной атмосфере атомы водорода попадают в структуру кристалла и связываются с атомами кислорода водородной связью, образуя OH^--группы [3]. Наличие таких дефектов приводит к формированию комплексных дефектов различного типа (V_{Li}-OH, Me-OH-Me, Me-OH, где Me — легирующий металл) [3]. На положение атома водорода в кристалле $LiNbO_3$ влияет изменение его кристаллической структуры. С изменением состава кристалла $LiNbO_3$ наблюдаются существенные изменения в области валентных колебаний водородной связи на ИК-спектре. Применение ИК-спектроскопии позволяет оценить влияние легирующей примеси и стехиометрии на формирование комплексных дефектов и определить пороговые концентрации легирующей добавки в кристалле $LiNbO_3$.

Целью данной работы является установление влияния гадолиния на формирование дефектной структуры и оптических свойств кристаллов $LiNbO_3$:Gd (0,003, 0,05 и 0,26 мас. %) с применением ИК-спектроскопии в области валентных колебаний OH^--групп и фотолюминесцентного анализа.

Результаты

Монокристаллы $LiNbO_3$:Gd (0,003, 0.05 и 0,26 мас. %) были выращены методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке промышленного типа «Кристалл 2» из платиновых тиглей. Оксид гадолиния Gd_2O_5 в требуемом количестве вводился непосредственно в шихту ниобата лития конгруэнтного состава (R = Li/Nb = 0,9455) перед наплавлением тигля. После выращивания кристаллическая буля подвергалась послеростовому отжигу в установке «Лантан». Более детальные особенности технологии роста монокристаллов представлены в статье [4].

ИК-спектры кристаллов были зарегистрированы при одинаковых экспериментальных условиях неполяризованным инфракрасным излучением при комнатной температуре с помощью Фурье-спектрометра Nicolet 6 700 (Thermo Fisher Scientific Inc., Hillsboro, OR, USA, 2010).

Спектры люминесценции и возбуждения исследуемых образцов регистрировались в геометрии 90° с помощью спектрофлуориметра FL970 (Techcomp, China) в диапазоне длин волн 200–900 нм с шагом 0,2 нм. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа (150 Вт).

На рисунке 1 приведены ИК-спектры кристаллов $LiNbO_3$:Gd (0,003, 0,05 и 0,26 мас. %), а также кристалла $LiNbO_{3конг}$, выбранного в качестве объекта сравнения. В спектре $LiNbO_{3конг}$ наблюдается разделение полосы поглощения на четыре компоненты с частотами 3 467, 3 480 и 3 491, 3 502 см$^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям атомов водорода в разных кластерах MeO_6 (таблица). Структура кристалла $LiNbO_{3конг}$, согласно сплит-модели Li-вакансий, содержит в кристаллической решетке ~1 мол. % точечных дефектов Nb_{Li} и ~4 мол. % литиевых вакансий V_{Li} [5]. Положительно заряженные точечные дефекты (Nb_{Li}^{4+}) образуются, когда избыток ниобия занимает основные позиции лития. Отрицательно заряженные точечные дефекты (V_{Li}^-) являются результатом дефицита катионов Li^+ в структуре кристалла $LiNbO_{3конг}$. Данные дефекты (V_{Li}^-) притягивают атомы водорода, что приводит к формированию комплексного дефекта V_{Li}^--OH^- [6], которому соответствуют валентные колебания O-H связи на ИК-спектре в диапазоне частот 3 460–3 489 см$^{-1}$, связанных с нарушением стехиометрии кристалла.

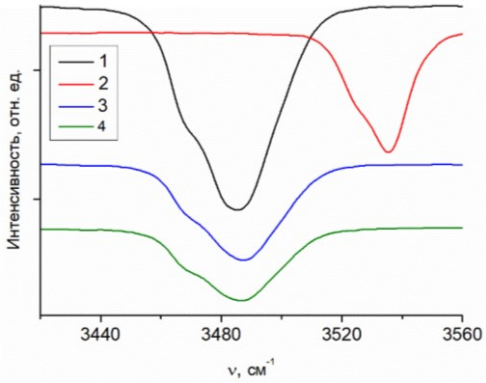


Рис. 1. ИК-спектры в области поглощения валентных колебаний OH^--групп для исследуемых кристаллов: $LiNbO_3$:Gd(0,003 — *1*; 0,05 — *2*; 0,26 мас. % — *3*) и $LiNbO_{3конг}$ (*4*)

Параметры линий в ИК-спектрах и концентрация OH^--групп (C(OH^-), см$^{-3}$) в исследуемых кристаллах

Кристалл	ν, см$^{-1}$	I, см$^{-1}$	S, см$^{-1}$	C(OH^-), см$^{-3}$
$LiNbO_{3конг}$	3 467	12,18	14,00	$2{,}23\cdot10^{17}$
	3 480	16,54	16,95	
	3 491	17,75	17,94	
	3 502	5,96	14,40	
$LiNbO_3$:Gd (0,003 мас. %)	3 467	0,11	13,19	$1{,}14\cdot10^{17}$
	3 485	0,23	18,03	
	3 490	0,14	14,17	
	3 500	0,09	16,59	
$LiNbO_3$:Gd (0,05 мас. %)	3 524	9,36	13,26	$2{,}32\cdot10^{17}$
	3 532	9,03	11,32	
	3 537	7,21	9,38	
	3 542	4,93	13,64	
	3 549	0,30	4,19	
	3 556	0,36	10,30	
$LiNbO_3$:Gd (0,26 мас. %)	3 467	0,04	13,83	$0{,}64\cdot10^{17}$
	3 488	0,09	19,28	
	3 490	0,06	15,69	
	3 500	0,05	19,45	

Количество линий поглощения в ИК-спектрах кристаллов $LiNbO_3$:Gd (0,05 мас. %) возрастает, по сравнению со спектром $LiNbO_{3конг}$ (см. табл., рис. 1). Многокомпонентная структура полосы поглощения связана с тремя различными длинами O-O связи, что дает возможность шести позициям, на которых может расположиться атом водорода [3]. Расположение атомов водорода на длинных O-O связях (336 пм) приводит к резкому сдвигу ИК-спектра в длинноволновую область, что наблюдается для кристалла $LiNbO_3$:Gd (0,05 мас. %) (см. рис. 1, табл.). Полоса поглощения 3 524 см$^{-1}$ соответствует комплексному дефекту Gd_{Li}^{2+}-OH^-, а полосы поглощения 3 532 и 3 537 см$^{-1}$ — комплексному дефекту Gd_{Nb}^{2-}-OH^-. Появление полос поглощения в диапазоне длин волн 3 490–3 550 см$^{-1}$, связано с изменением процесса вхождения легирующей примеси в структуру кристалла и свидетельствует о том, что концентрация гадолиния в кристалле $LiNbO_3$:Gd (0,05 мас. %) достигает порогового значения, при котором изменяется катионная и дефектная подрешетка кристалла. Спектры кристаллов $LiNbO_3$:Gd (0,003 и 0,26 мас. %), соответствуют спектру $LiNbO_{3конг}$ (см. рис. 1), что подтверждает наличие пороговой концентрации легирующей примеси в кристалле $LiNbO_3$:Gd (0,05 мас. %).

Объемная концентрация OH^--групп в исследованных кристаллах была рассчитана по методу Клавира [7]. Результаты расчета представлены в таблице. Видно, что в кристалле $LiNbO_{3конг}$ и $LiNbO_3$:Gd (0,05 мас. %) значение концентрации OH^--групп выше, чем в остальных кристаллах. Для кристалла $LiNbO_{3конг}$ это объясняется бóльшим количеством в структуре точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li}-OH. В легированных кристаллах $LiNbO_3$ наблюдается изменение вида ИК-спектра и концентрации OH^--групп, когда концентрация легирующего элемента приближается к пороговому значению, что возможно объяснить для кристалла $LiNbO_3$:Gd (0,05 мас. %) различием ионных радиусов между замещающим катионом Gd^{3+} (0,94 Å [8]) и основными катионами Li^+ и Nb^{5+} (0,76 и 0,64 Å [8]) в структуре кристалла $LiNbO_3$. Исследование методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показало, что ионы редкоземельных металлов входят в кристаллическую решетку $LiNbO_3$ как в позиции Li^+, так и в позиции Nb^{5+}, и в обоих случаях локальная симметрия одинакова C_{3v} [9]. С точки зрения компенсации заряда, катионам редкоземельной примеси предпочтительнее занимать основные позиции Nb^{5+} в кристаллической структуре кристалла $LiNbO_3$. В кристалле $LiNbO_3$:Gd (0,05 мас. %) формируется два вида комплексных дефектов Gd_{Li}^{2+}-OH^- и Gd_{Nb}^{2-}-OH^-, что приводит к росту содержания OH^--групп в кристалле (см. табл.). При этом происходит увеличение квазиупругих постоянных связей O-H, увеличение частоты соответствующих валентных колебаний водородной связи (см. рис. 1 и табл.).

На рисунке 2, *а* представлены спектры возбуждения ($\lambda_{эм}$ = 440 нм) кристаллов $LiNbO_3$:Gd (0,003 и 0,05 мас. %). Спектры состоят из широких полос с максимум при 250 и 260 нм для кристаллов $LiNbO_3$:Gd (0,003 мас. %) и $LiNbO_3$:Gd (0,05 мас. %), также в спектре последнего наблюдается высокоинтенсивная полоса при 308 нм. Природа полосы при 260 нм связана с поглощением центров свечения NbO_6 [10]. Видно, что по мере увеличения концентрации Gd с 0,003 до 0,05 мас. % происходит увеличение на 58 % интенсивности полосы при 250 нм и длинноволновое смещение положения на $\Delta\lambda$ = 10 нм. Вероятность эмиссии NbO_6 групп растет за счет уменьшения количества точечных дефектов, выступающих в качестве центров тушения, при внедрении Gd в структуру кристалла.

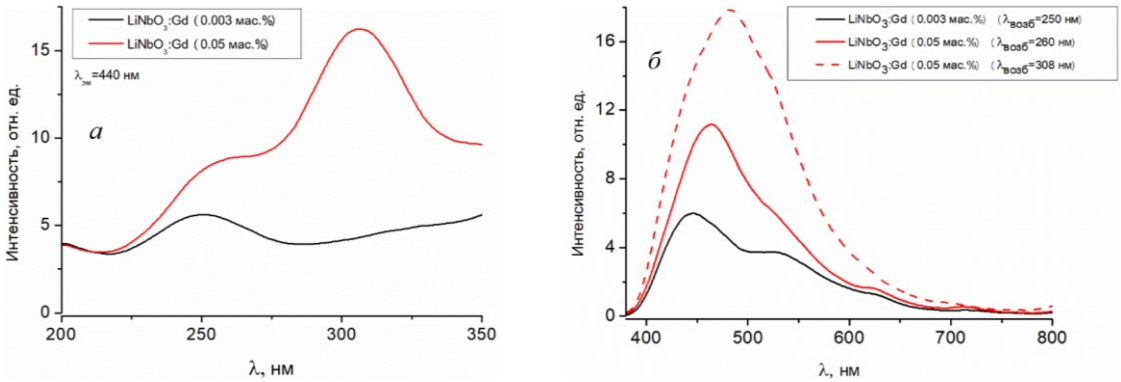


Рис. 2. Спектры возбуждения (*а*) и спектры фотолюминесценции (*б*) исследуемых кристаллов

Проявление дополнительной полосы при 308 нм кристалла $LiNbO_3$:Gd (0,05 мас. %) можно связать с поглощением иона Gd^{3+}, так как спектральное положение переходов $^8S_{7/2}\rightarrow{}^6P_J$ (J = 3/2, 5/2 и 7/2) попадает в область 307–315 нм [11]. Наличие данной полосы говорит о том, что существует эффективный трансфер энергии между Gd и NbO_6 группами в структуре кристалла. Кроме того, широкая полоса при 308 нм может перекрываться с краем собственного поглощения, который является источником экситонных пар при возбуждении и участии их в передаче энергии центрам люминесценции NbO_6. Однако исследования в области фундаментального поглощения кристаллов $LiNbO_3$:Gd с концентрацией Gd ≤ 0,05 мас. % ранее не проводились. Вопрос об участии экситонных пар в эмиссии NbO_6 групп пока остается открытым.

В работе [12] полоса при 305 нм также наблюдается в порошках $LiNbO_3$, полученных с 2 % избытком Nb_2O_5, и в кристалле $LiNbO_3$ номинально чистого состава, и авторы работы связали ее с дефектами Nb_{Li}. Следовательно, данная полоса должна присутствовать в спектре при концентрации Gd = 0,003 мас. %, так как в технологическом цикле использовали шихту ниобата лития конгруэнтного состава (R = 0,9455) и в структуре кристалла будет достаточно дефектов Nb_{Li} для ее проявления в спектре возбуждения. Однако полоса при 308 нм появляется только при концентрации Gd = 0,05 мас. %. Это может быть связано с отсутствием трансфера энергии между центрами люминесценции $Nb_{Li}O_6$ и NbO_6.

С другой стороны, возможно, существуют другие центры люминесценции, так как характерная полоса в спектре проявляется также в керамике $GdNbO_4$ [11]. Следует отметить, что в структуре данной керамики нет других кислородных октаэдров или тетраэдров, которые могли бы занять атомы Nb и образовать вторичные центры люминесценции с полосой возбуждения при 308 нм. Следовательно, данная полоса может быть связана с NbO_6 групп, вблизи которых находятся заряженные дефекты. Стоит отметить, что появление полосы при 308 нм коррелирует с данными по ИК-спектроскопии, где при данной концентрации легирующей примеси происходит изменение дефектной структуры кристалла.

На рисунке 2, *б* представлены спектры фотолюминесценции кристаллов $LiNbO_3$:Gd (0,003 и 0,05 мас. %). На спектрах присутствует ассиметричная широкая люминесцентная полоса с максимумом при 445 и 464 нм для $LiNbO_3$:Gd (0,003 мас. %) и $LiNbO_3$:Gd (0,05 мас. %) соответственно. Увеличение концентрации Gd приводит к увеличению интенсивности люминесценции на 62 %. При этом ширина полосы люминесценции уменьшается с 142 до 110 нм, что говорит о меньшем числе центров свечения, взаимодействующих с собственными дефектами, в связи с локализацией ионов Gd в структуре кристалла.

Рост интенсивности люминесценции при 464 нм может быть обусловлен увеличением стехиометрии кристалла. В работе [10] было установлено, что с ростом стехиометрии интенсивность люминесценции увеличивается, аналогичная закономерность наблюдалась при увеличении концентрации Zn и Mg в структуре кристалла. По-видимому, ионы Gd^{3+} изначально локализуются в литиевых позициях, одновременно уменьшаются дефекты Nb_{Li} с ростом концентрации Gd вплоть до 0,05 мас. % и, как следствие, стехиометрия кристалла растет. Это приводит к интенсивной люминесценции центров люминесценции NbO_6. Стоит отметить, что фоторефрактивный эффект, один из вкладов в который вносят дефекты Nb_{Li}, подавляется в кристаллах $LiNbO_3$:Gd при концентрациях Gd ≥ 0,05 мас. % [13].

Интенсивность люминесценции максимальна при возбуждении в полосе 308 нм, и в спектре фотолюминесценции кристалла $LiNbO_3$:Gd (0,05 мас. %) наблюдается широкая полоса с максимумом при 480 нм. Причина такого роста люминесценции в видимой области обусловлена эффективным трансфером энергии между Gd и собственными центрами люминесценции типа NbO_6 групп.

Выводы

Методом ИК-спектроскопии установлено, что полосы поглощения в области валентных колебаний OH^--групп смещаются в область 3 490–3 550 см$^{-1}$ в кристалле $LiNbO_3$:Gd (0,05 мас. %) и это обусловлено пороговой концентрацией легирующей примеси, при которой изменяется дефектная структура кристалла. В кристалле $LiNbO_3$:Gd (0,05 мас. %) образуются комплексные дефекты Gd_{Li}-OH и Gd_{Nb}-OH, и он имеет самую высокую концентрацию OH^--групп в серии $LiNbO_3$:Gd.

Увеличение концентрации Gd с 0,003 до 0,05 мас. %, помимо полосы при 250–260 нм в спектре возбуждения, связанной с поглощением собственных центров люминесценции NbO_6, приводит

к появлению интенсивной полосы при 315 нм. Природа данной полосы связана с поглощением на переходах $^8S_{7/2}\rightarrow{}^6P_J$ (J = 3/2, 5/2 и 7/2) ионов Gd^{3+} и с участием их в трансфере энергии совместно с NbO_6 группами. Предложена альтернативная причина появления полосы при 315 нм в кристалле $LiNbO_3$:Gd (0,05 мас. %). Увеличение концентрации Gd в исследуемых образцах приводит к увеличению интенсивности люминесценции собственных центров свечения NbO_6 вследствие уменьшения дефектов Nb_{Li} и роста стехиометрии кристалла. В кристалле $LiNbO_3$:Gd (0,05 мас. %) обнаружен эффективный трансфер энергии между Gd и NbO_6 при возбуждении λ = 308 нм.

Список источников

1. Jia Y., Wu J., Sun X., Yan X., Xie R., Wang L., Chen Y., Chen F. Integrated photonics based on rare-earth ion-doped thin-film lithium niobate // Laser & Photonics Reviews. 2022. V. 16, I. 9. P. 2200059.
2. Sun Y., Zeng Q., Cheng Y., Li Z. Luminescence and energy transfer of color-tunable $LiNbO_3$:Tm^{3+}/Dy^{3+}/Eu^{3+} phosphor with high thermostability for WLED // Materials Today Communications. 2025. V. 45. P. 112433.
3. Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R., Diéguez E. Hydrogen in lithium niobate // Advances in Physics. 1996. V. 45, I. 5. P. 349–392.
4. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Sidorov N. V., Denisov A. V., Kalinnikov V. T., Smith P. G. R., Shur V. Ya. Growth and concentration dependence of rare-earth doped lithium niobate single crystals // Journal of Crystal Growth. 2006. V. 291. P. 390–397.
5. Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J. K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions // Journal Solid State Chemistry. 1992. V. 101. P. 340–352.
6. Lengyel K., Péter Á., Kovács L., Corradi G., Pálfalvi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgár K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate // Applied Physics Reviews. 2015. V. 2, I. 4. P. 040601.
7. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. Influence of the HD-isotopic substitution on the protonic conductivity in $LiNbO_3$ crystal // Physical Review B. 1992. V. 45, I. 6. P. 2786–2799.
8. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallographica Section A. 1976. V. 32, № 5. P. 751–767.
9. Burns G., O'kane D. F., Title R. S. Optical and electron-spin-resonance spectra of Yb^{3+}, Nd^{3+}, and Cr^{3+} in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // Phys. Rev. 1968. V. 167. P. 314.
10. Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N. Influence of the damage resistant impurities Zn and Mg on the UV-excited luminescence in $LiNbO_3$ // Physica Status Solidi (a). 1993. V. 137, I. 1. P. 247–255.
11. Ding S., Zhang H., Zhang Q., Chen Y., Dou R., Peng F., Liu W., Sun D. Experimental and first principle study of the structure, electronic, optical and luminescence properties of M-type $GdNbO_4$ phosphor // Journal of Solid State Chemistry. 2018. V. 262. P. 87–93.
12. Krol D. M., Blasse G., Powell R. C. The influence of the Li/Nb ratio on the luminescence properties of $LiNbO_3$ // Journal of Chemical Physics. 1980. V. 73, I. 1. P. 163–166.
13. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Pyatyshev A. Yu, Sverbil P. P., Teplyakova N. A., Makarova O. V. Growth, microstructure and optical characteristics of doped $LiNbO_3$:Gd and $LiNbO_3$:Cu:Gd lithium niobate crystals // Optical Materials. 2023. V. 136. P. 113241.

References

1. Jia Y., Wu J., Sun X., Yan X., Xie R., Wang L., Chen Y., Chen F. Integrated photonics based on rare-earth ion-doped thin-film lithium niobate. *Laser & Photonics Reviews*, 2022, vol. 16, no 9, p. 2200059.
2. Sun Y., Zeng Q., Cheng Y., Li Z. Luminescence and energy transfer of color-tunable $LiNbO_3$:Tm^{3+}/Dy^{3+}/Eu^{3+} phosphor with high thermostability for WLED. *Materials Today Communications*, 2025, vol. 45, p. 112433.
3. Cabrera J.M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R., Diéguez E. Hydrogen in lithium niobate. *Advances in Physics*, 1996, vol. 45, no 5, pp. 349–392.
4. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Sidorov N. V., Denisov A. V., Kalinnikov V. T., Smith P. G. R., Shur V. Ya. Growth and concentration dependence of rare-earth doped lithium niobate single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2006, vol. 291, pp. 390–397.
5. Iyi N., Kitamura K., Izumi F., Yamamoto J. K., Hayashi T., Asano H., Kimura S. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions. *Journal Solid State Chemistry*, 1992, vol. 101, pp. 340–352.
6. Lengyel K., Péter Á., Kovács L., Corradi G., Pálfalvi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgár K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate. *Applied Physics Reviews*, 2015, vol. 2, no 4, p. 040601.

7. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. Influence of the HD-isotopic substitution on the protonic conductivity in $LiNbO_3$ crystal. *Physical Review B*, 1992, vol. 45, no 6, pp. 2786–2799.
8. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, vol. 32, no 5, pp. 751–767.
9. Burns G., O'kane D. F., Title R. S. Optical and electron-spin-resonance spectra of Yb^{3+}, Nd^{3+}, and Cr^{3+} in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$. *Phys. Rev.*, 1968, vol. 167, p. 314.
10. Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N. Influence of the damage resistant impurities Zn and Mg on the UV-excited luminescence in $LiNbO_3$. *Physica Status Solidi (a)*, 1993, vol. 137, no 1, pp. 247–255.
11. Ding S., Zhang H., Zhang Q., Chen Y., Dou R., Peng F., Liu W., Sun D. Experimental and first principle study of the structure, electronic, optical and luminescence properties of M-type $GdNbO_4$ phosphor. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, vol. 262, pp. 87–93.
12. Krol D. M., Blasse G., Powell R. C. The influence of the Li/Nb ratio on the luminescence properties of $LiNbO_3$. *Journal of Chemical Physics*, 1980, vol. 73, no 1, pp. 163–166.
13. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Pyatyshev A. Yu, Sverbil P. P., Teplyakova N. A., Makarova O. V. Growth, microstructure and optical characteristics of doped $LiNbO_3$:Gd and $LiNbO_3$:Cu:Gd lithium niobate crystals. *Optical Materials*, 2023, vol. 136, p. 113241.

Информация об авторах

М. В. Смирнов — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;
Л. А. Бобрева — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Р. А. Титов — кандидат технических наук, научный сотрудник;
М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

M. V. Smirnov — PhD (Physics & Mathematics), Researcher;
L. A. Bobreva — PhD (Engineering), Senior Researcher;
R. A. Titov — PhD (Engineering), Researcher;
M. N. Palatnikov — DSc (Engineering), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 12.09.2025; одобрена после рецензирования 26.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 12.09.2025; approved after reviewing 26.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 115–120.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 115–120.

Научная статья
УДК 535:549.75:543.424.2:628.9.037:548.75
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.019

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СОБСТВЕННЫХ ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ $LiNbO_3$:Zn:Mg

Максим Владимирович Смирнов[1], Роман Алексеевич Титов[2], Софья Михайловна Маслобоева[3], Михаил Николаевич Палатников[4]
[1–4]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]m.smirnov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-2645-5524
[2]r.titov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-7907-623X
[3]s.masloboeva@ksc.ru, http://orcid.org/ 0000-0001-9954-8479
[4]m.palatnikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9686-0563

Аннотация
Выполнено исследование люминесцентных свойств кристаллов $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 и 4,48:1,04 мол. %), полученных по технологиям гомогенного и комбинированного легирования. По УФ-смещению положения полосы при 315 нм установлено, что величина стехиометрии кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg (4,48:1,04 мол. %) больше соответствующей кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %). Увеличение интенсивности люминесценции ($\lambda_{возб}$ = 315 нм) свидетельствует о том, что кристалл $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %) обладает большим количеством дефектных центров люминесценции $Nb_{Li}O_6$ по сравнению с кристаллом $LiNbO_3$:Zn:Mg (4,48:1,04 мол. %).

Ключевые слова:
ниобат лития, двойное легирование, цинк, магний, люминесцентные свойства
Финансирование:
работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Мурманской области научно-исследовательских проектов молодых ученых (№ 35 от 31 января 2025 г.).
Для цитирования:
Особенности люминесценции собственных центров свечения в кристаллах $LiNbO_3$:Zn:Mg / М. В. Смирнов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 115–120. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.019.

Original article

FEATURES OF LUMINESCENCE OF OWN GLOW CENTERS IN $LiNbO_3$:Zn:Mg CRYSTALS

Maxim V. Smirnov[1], Roman A. Titov[2], Sofja M. Masloboeva[3], Mikhail N. Palatnikov[4]
[1–4]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[1]m.smirnov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-2645-5524
[2]r.titov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-7907-623X
[3]s.masloboeva@ksc.ru, http://orcid.org/ 0000-0001-9954-8479
[4]m.palatnikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9686-0563

Abstract
A study of the luminescent properties of $LiNbO_3$:Zn:Mg(3.91:1.01 and 4.48:1.04 mol.%) crystals has been conducted. They were obtained using homogeneous and combined doping technologies. The stoichiometry value of the $LiNbO_3$:Zn:Mg(4.48:1.04 mol.%) crystal is greater than that of the $LiNbO_3$:Zn:Mg(3.91:1.01 mol.%) crystal. This is established by the UV shift of the band position at 315 nm. An increase in the luminescence intensity (λ_{exc} = 315 nm) indicates that the $LiNbO_3$:Zn:Mg(3.91:1.01 mol.%) crystal has a larger number of defective luminescence centers of $Nb_{Li}O_6$ compared to the $LiNbO_3$:Zn:Mg(4.48:1.04 mol.%) crystal.

Keywords:
lithium niobate, double doping, zinc, magnesium, luminescent properties
Funding:
This work was carried out with financial support from the Government of the Murmansk Region for research projects of young scientists (no. 35 dated January 31, 2025).
For citation:
Features of luminescence of own glow centers in $LiNbO_3$:Zn:Mg crystals / M. V. Smirnov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 115–120. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.019.

Введение

Практическое применение кристаллов ниобата лития ($LiNbO_3$) ограничено наличием эффекта фоторефракции. Снизить, а в некоторых случаях и подавить эффект фоторефракции возможно путем легирования кристалла ниобата лития нефоторефрактивными катионами металлов, которые обладают постоянной степенью окисления. Цинк и магний — яркие представители данной группы катионов металлов [1; 2].

Двойное легирование кристаллов ниобата лития открывает потенциальную возможность более тонкого, по сравнению с одинарным легированием, воздействия на особенности вторичной (дефектной) структуры ниобата лития. В литературе встречаются разнообразные сочетания легирующих элементов и их концентраций при получении кристаллов ниобата лития двойного легирования $LiNbO_3$:Me_1:Me_2 (где Me_1 и Me_2 — катионы легирующих металлов), в том числе кристаллов состава $LiNbO_3$:Zn:Mg [3–5]. В качестве методов исследования, как правило, используют спектроскопию комбинационного рассеяния света, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопию поглощения и др. При этом работ, посвященных исследованию рекомбинационных процессов в кристаллах состава $LiNbO_3$:Zn:Mg, в литературе крайне мало.

В связи с вышеизложенным цель данной работы — осуществить исследование люминесцентных свойств кристаллов $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %) и $LiNbO_3$:Zn:Mg (4,48:1,04 мол. %), полученных по технологиям гомогенного и комбинированного легирования.

Эксперимент

Исследуемые в данной работе монокристаллы $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %) и $LiNbO_3$:Zn:Mg (4,48:1,04 мол. %) были получены по технологии гомогенного [6] и комбинированного легирования [7] соответственно. Кристаллы были выращены на установке «Кристалл-2» методом Чохральского из расплава. После выращивания кристаллы были подвергнуты нескольким послеростовым термическим обработкам. Для исследования из монодоменизированных буль были вырезаны ориентированные в соответствии с кристаллографическими осями параллелепипеды, грани которых тщательно шлифовали и полировали.

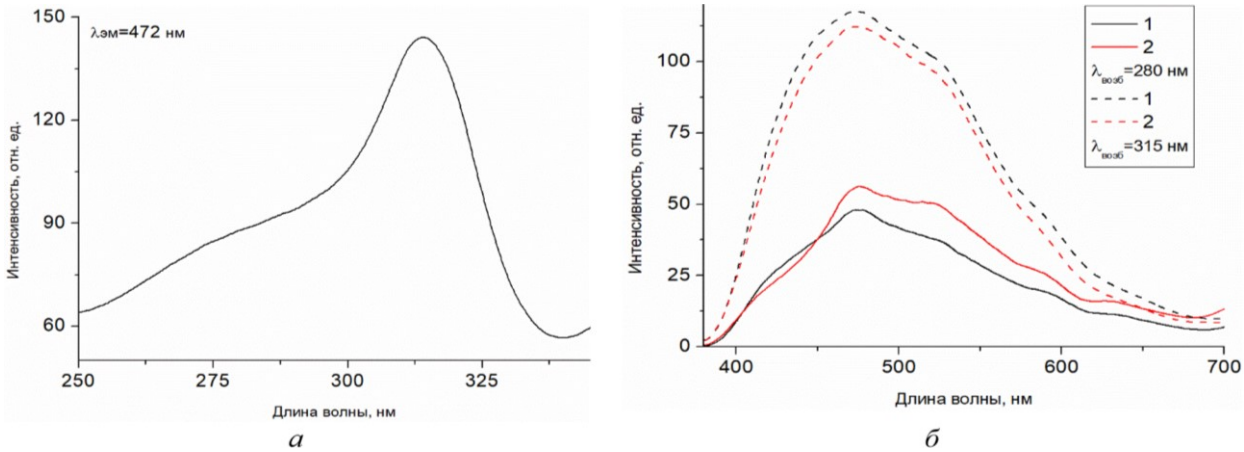
Спектры люминесценции и возбуждения исследуемых образцов были зарегистрированы в 90°-й геометрии с помощью спектрофлуориметра FL970 (Techcomp, China) в диапазоне длин волн 200–900 нм с шагом 0,2 нм. В качестве источника возбуждения люминесценции использовалась ксеноновая лампа (150 Вт).

Результаты

На рисунке, *а* представлен спектр возбуждения кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %) в полосе люминесценции 472 нм. Спектр содержит полосу с максимумом при 315 нм с широким плечом в коротковолновой области, которое содержит в себе дополнительные полосы в области 275 нм. Предварительное разложение спектра возбуждения кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %) на ряд составляющих позволило заключить, что в коротковолновом плече находится по крайне мере две полосы с максимумами при 281 и 296 нм. Полосу при 281 нм можно связать с поглощением собственных центров люминесценции (NbO_6), которая, согласно литературным данным [8], наиболее приближена к ниобиевым центрам. Стоксовое смещение составляет 14 401 см$^{-1}$ и несколько меньше литературных данных, где характерное значение для ниобиевых центров составляет 15 700 см$^{-1}$ [8].

Полоса при 315 нм (3.94 эВ) хорошо коррелирует с шириной запрещенной зоны (прямозонный переход) кристаллов $LiNbO_3$:Mg+Zn (MgO=1.0 и ZnO=4.5 мол.%) и $LiNbO_3$:Mg (MgO=5-7.0 мол.%), равной 3.95 и 3.92 эВ, соответственно [4; 9]. Как известно, край собственного поглощения зависит от величины стехиометрии (R=[Li]/[Nb]), и чем ближе величина R к 1 (стехиометрический состав), тем сильнее смещается край поглощения в дальнюю УФ область [4]. Такая закономерность должна проявлять и в энергетической структуре уровней спектра возбуждения люминесценции, т.е. должно наблюдаться изменение положения полосы 315 нм при изменении состава кристалла.

Форма спектра возбуждения кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg (4,48:1,04 мол. %) подобна спектру кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %) и не приведена на рис., *а*. Отметим, что «новых» полос в спектре кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg (4,48:1,04 мол. %) не обнаружено. Однако для последнего кристалла (с увеличением концентрации легирующих примесей) зафиксировано УФ-смещение полосы при 315 нм на ~1 нм. Данный факт подтверждает изменение ширины запрещенной зоны кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg (4,48:1,04 мол. %) и, как следствие, увеличение его величины стехиометрии относительно кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %). В работе [8] показано, что в спектрах возбуждения порошка $LiNbO_3$, синтезированного с 2 %-м избытком Nb_2O_5, и номинально чистого монокристалла $LiNbO_3$ наблюдается полоса при 305 нм, которая отсутствует в спектре порошка $LiNbO_3$, синтезированного с 2 %-м избытком Li_2CO_3. Это свидетельствует о наличии второго типа центра люминесценции, связанного с дефектом Nb_{Li}, в порошке $LiNbO_3$, синтезированного с 2 %-м избытком Nb_2O_5, и в номинально чистом монокристалле $LiNbO_3$ [8].



Спектры возбуждения (*а*) полосы люминесценции 472 нм кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %); спектры фотолюминесценции (*б*) исследуемых образцов: *1* — $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %); *2* — $LiNbO_3$:Zn:Mg (4,48:1,04 мол. %). $\lambda_{возб}$ = 280 и 315 нм

Сильное поглощение (полоса при 315 нм) в области ширины запрещенной зоны ниобата лития может быть также обусловлено формированием электронно-дырочных пар (экситонов Френкеля), которые также могут влиять на люминесцентные свойства кристалла посредством трансферного взаимодействия с центрами люминесценции NbO_6. Стоит отметить, что форма и положение полосы при 315 нм совпадает с широкой полосой в спектре возбуждения $GdNbO_4$, которая соответствует трансферу энергии между Gd и единственными NbO_4 группами (координационное число Gd равно 8) [10]. В исследуемых в настоящей работе кристаллах $LiNbO_3$:Zn:Mg отсутствуют атомы гадолиния. В решетке кристалла ниобата лития координационное окружение иона Nb^{5+} состоит из 6 ионов O^{-2}, при этом легирующие примеси (Zn, Mg) первоначально занимают литиевые позиции (дефекты Zn_{Li} и Mg_{Li}). Подобное легирование приводит к уменьшению количества дефектов Nb_{Li}, что должно обеспечивать формирование меньшего числа дефектных центров люминесценции и снижение интенсивности полосы при 315 нм. На основе изложенного выше можно предположить образование альтернативного центра люминесценции, который будет зависеть не только от Nb_{Li}, но и от типа примесного дефекта, обусловленного легирующим металлом (присутствие полосы при 315 нм в отсутствии дефекта Nb_{Li}). Таким образом, мы можем сделать вывод о связи полосы при 315 нм с центрами люминесценции типа NbO_6-Me/экситоны (Me — переходный или редкоземельный элемент в решетке кристалла). Отметим, что роль экситонов на данный момент остается не выясненной.

Природа полосы при 296 нм (см. рис., *а*) на данный момент неизвестна и имеет промежуточное значение между полосами при 281 и 315 нм. По-видимому, в кристаллах двойного легирования

$LiNbO_3$:Zn:Mg есть несколько типов центров люминесценции NbO_6 групп. Энергетическая структура их уровней должна зависеть от ионного и дефектного окружения во второй и более координационных сферах, а также от локализации Nb^{5+} в катионной подрешетке кристалла. Далее приведены результаты исследования люминесценции при возбуждении в полосе 280 нм.

На рисунке, *б* представлены спектры фотолюминесценции кристаллов $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %) и $LiNbO_3$:Zn:Mg (4,48:1,04 мол. %) при возбуждении в полосе 280 нм, которая связана с поглощением собственных центров свечения NbO_6 групп. Контур спектра является неоднородным из-за слабого люминесцентного сигнала при комнатной температуре. Широкая люминесцентная полоса с максимумом при 475 нм наблюдается в обоих спектрах фотолюминесценции исследуемых образцов. Интенсивность люминесценции зависит от концентрации легирующей примеси, то есть увеличение концентрации Zn с 3,91 до 4,48 мол. % и Mg с 1,01 до 1,04 мол. % приводит к увеличению интегральной интенсивности на 22 % (см. рис., *б*). Данное увеличение характерно для длинноволнового хвоста люминесценции (см. рис., *б*). В кристалле конгруэнтного состава (R = 0,946) основной вклад в люминесцентный сигнал (полоса при 520 нм) вносят дефектные центры люминесценции $Nb_{Li}O_6$ [8]. Однако увеличение концентрации Mg и Zn должно приводить к уменьшению содержания дефектов Nb_{Li} и, как следствие, интенсивность люминесценции должна уменьшаться. В случае с исследуемыми объектами этого не наблюдается (см. рис., *б*).

Ранее было установлено, что увеличение концентрации легирующей примеси (Zn, Mg) приводит к увеличению интенсивности люминесценции вплоть до концентраций MgO = 5 мол. % и ZnO = 7 мол. %, при которых происходит ее «насыщение» [11]. В случае с кристаллами $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %) и $LiNbO_3$:Zn:Mg (4,48:1,04 мол. %) концентрация как цинка, так и магния не доходит до уровня индивидуальных концентрационных порогов «насыщения» люминесценции. Однако, можно предположить, что общая (Zn + Mg) концентрация 4,92 мол. % для кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %) находится до области «насыщения», а концентрация 5,52 мол. % для кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg (4,48:1,04 мол. %), наоборот, находится в области «насыщения». В данном контексте под областью «насыщения» подразумевается концентрация MgO > 5 мол. % [11].

Возбуждение люминесценции в полосе 315 нм приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции с максимумом при 472 нм для обоих кристаллов (см. рис., *б*.) Если при возбуждении в полосе 280 нм наибольшей интенсивностью обладал спектр кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg (4,48:1,04 мол. %), то при возбуждении в полосе 315 нм, наоборот, наибольшая интенсивность спектра люминесценции характерна для кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %). Таким образом, при возбуждении в полосе 315 нм уменьшение концентрации легирующих примесей приводит к увеличению интенсивности свечения. Так как возбуждение происходит в полосе $Nb_{Li}O_6$ центров, то в кристалле $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %) люминесценция $Nb_{Li}O_6$ центров больше относительно кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg (4,48:1,04 мол. %) за счет большей концентрации легирующей примеси в последнем образце и, как следствие, большей концентрации дефектов Nb_{Li} в первом образце.

Выводы

Проведено исследование люминесцентных свойств кристаллов $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %) и $LiNbO_3$:Zn:Mg (4,48:1,04 мол. %), полученных по разным технологиям. Установлено, что спектр их возбуждения состоит из трех полос возбуждения (281, 296 и 315 нм) люминесценции при 472 нм, которые связаны с различными центрами люминесценции. УФ-смещение положения полосы при 315 нм с ростом легирующих элементов указывает на увеличение стехиометрии кристалла $LiNbO_3$:Zn:Mg (4,48:1,04 мол. %) по сравнению с кристаллом $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %). Селективное возбуждение люминесценции позволило выяснить, что по мере увеличения концентрации легирующей примеси происходит увеличение интенсивности свечения на 22 % в видимой области при возбуждении в полосе собственного поглощения NbO_6 групп ($\lambda_{возб}$ = 280 нм). Наибольшая интенсивность свечения наблюдается в обоих кристаллах при возбуждении длиной волны 315 нм,

которая связана только с дефектными центрами люминесценции $Nb_{Li}O_6$. Интенсивность люминесценции ($\lambda_{возб}$ = 315 нм) в кристалле $LiNbO_3$:Zn:Mg (3,91:1,01 мол. %) выше, чем в кристалле $LiNbO_3$:Zn:Mg (4,48:1,04 мол. %) за счет наличия большего числа дефектных центров люминесценции $Nb_{Li}O_6$.

Список источников

1. Volk T., Wöhlecke M. Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
2. Sánchez-Dena O., Villalobos-Mendoza S. D., Farías R., Fierro-Ruiz C. D. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed—Part II // Crystals. 2020. Vol. 10 (11). P. 990.
3. Xu G., Zhu J., Xiao B., Yang X., Wang X. Investigation of the Second-Harmonic Generation in $LiNbO_3$:Zn + Mg Single Crystals // Cryst. Res. Technol. 1996. Vol. 31 (2). P. K20–K23.
4. Yang X., Xu G., Li H., Zhu J., Wang X. Optical Absorption Edge of Mg + Zn:$LiNbO_3$ // Cryst. Res. Technol. 1996. Vol. 31 (4). P. 521–527.
5. Li M. H., Xu Y. H., Xu W. S., Liu C. X., Zhang W. L., Shao Z. S. Nonlinear optical effect of co-doped Mg,Zn:$LiNbO_3$ // Ferroelectr. 2001. Vol. 264 (1). P. 273–278.
6. Маслобоева С. М., Бирюкова И. В., Палатников М. Н., Теплякова Н. А. Получение и исследование кристаллов ниобата лития, легированных магнием и цинком // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65 (6). С. 856–864.
7. Бирюкова И. В., Титов Р. А., Теплякова Н. А., Ефремов И. Н., Палатников М. Н. Исследование влияния концентрации легирующих примесей на оптическую однородность и фоторефрактивные свойства монокристаллов $LiNbO_3$:Er:Zn // ЖТФ. 2023. Т. 93 (11). С. 1570–1579.
8. Krol D. M., Blasse G., Powell R. C. The influence of the Li/Nb ratio on the luminescence properties of $LiNbO_3$ // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 73 (1). P. 163–166.
9. Zhu J., Zhao S., Xiao D., Wang X., Xu G. Optical absorption properties of doped lithium niobate crystals // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. Vol. 4. P. 2977–2983.
10. Ding S., Zhang H., Zhang Q., Chen Y., Dou R., Peng F., Liu W., Sun D. Experimental and first principle study of the structure, electronic, optical and luminescence properties of M-type $GdNbO_4$ phosphor // J. Solid State Chem. 2018. Vol. 262. P. 87–93.
11. Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N. Influence of the damage resistant impurities Zn and Mg on the UV-excited luminescence in $LiNbO_3$ // Phys. Stat. Sol. (a). 1993. Vol. 137. P. 247–255.

References

1. Volk T., Wöhlecke M. *Lithium niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching*. Berlin, Springer, 2008, 250 p.
2. Sánchez-Dena O., Villalobos-Mendoza S. D., Farías R., Fierro-Ruiz C. D. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed—Part II. *Crystals*, 2020, vol. 10, no. 11, p. 990.
3. Xu G., Zhu J., Xiao B., Yang X., Wang X. Investigation of the Second-Harmonic Generation in $LiNbO_3$:Zn + Mg Single Crystals. *Cryst. Res. Technol*., 1996, vol. 31, no. 2, pp. K20–K23.
4. Yang X., Xu G., Li H., Zhu J., Wang X. Optical Absorption Edge of Mg + Zn:$LiNbO_3$. *Cryst. Res. Technol*., 1996, vol. 31, no. 4, pp. 521–527.
5. Li M. H., Xu Y. H., Xu W. S., Liu C. X., Zhang W. L., Shao Z. S. Nonlinear optical effect of co-doped Mg,Zn:$LiNbO_3$. *Ferroelectr*., 2001, vol. 264, no. 1, pp. 273–278.
6. Masloboeva S. M., Biryukova I. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A. Poluchenie i issledovanie kristallov niobata litiya, legirovannyh magniem i cinkom [Magnesium-and-zinc-doped lithium niobate crystals: preparation and characterization]. *Zhurnal neorganicheskoj himii* [Russ. J. Inorg. Chem.], 2020, vol. 65, no. 6, pp. 856–864. (In Russ.).
7. Biryukova I. V., Titov R. A., Teplyakova N. A., Efremov I. N., Palatnikov M. N. Issledovanie vliyaniya koncentracii legiruyushchih primesej na opticheskuyu odnorodnost' i fotorefraktivnye svojstva monokristallov $LiNbO_3$:Er:Zn [Study of the effect of dopant concentration on the optical uniformity and photorefractive properties of LiNbO3:Er:Zn single crystals]. *Zhurnal tekhnicheskoj fiziki* [Tech. Phys.], 2024, vol. 93, no. 11, pp. 1570–1579. (In Russ.).
8. Krol D. M., Blasse G., Powell R. C. The influence of the Li/Nb ratio on the luminescence properties of $LiNbO_3$. *J. Chem. Phys*., 1980, vol. 73, no. 1, pp. 163–166.
9. Zhu J., Zhao S., Xiao D., Wang X., Xu G. Optical absorption properties of doped lithium niobate crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*., 1992, vol. 4, pp. 2977–2983.

10. Ding S., Zhang H., Zhang Q., Chen Y., Dou R., Peng F., Liu W., Sun D. Experimental and first principle study of the structure, electronic, optical and luminescence properties of M-type $GdNbO_4$ phosphor. *J. Solid State Chem.*, 2018, vol. 262, pp. 87–93.
11. Fischer C., Wöhlecke M., Volk T., Rubinina N. Influence of the damage resistant impurities Zn and Mg on the UV-excited luminescence in $LiNbO_3$. *Phys. Stat. Sol. (a).*, 1993, vol. 137, pp. 247–255.

Информация об авторах

М. В. Смирнов — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;
Р. А. Титов — кандидат технических наук, научный сотрудник;
С. М. Маслобоева — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

M. V. Smirnov — PhD (Physics & Mathematics), Researcher;
R. A. Titov — PhD (Engineering), Researcher;
S. M. Masloboeva — PhD (Engineering), Leading Researcher;
M. N. Palatnikov — DSc (Engineering), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 12.09.2025; одобрена после рецензирования 26.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 12.09.2025; approved after reviewing 26.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 121–126.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 121–126.

Научная статья
УДК 544.623
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.020

О СИНТЕЗЕ ЛИТИЙ-ИОННОГО ПРОВОДНИКА $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ПЕРОВСКИТА

Ирина Витальевна Бочарова[1], Галина Борисовна Куншина[2], Екатерина Сергеевна Щукина[3]
[1, 2, 3]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]g.kunshina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-6530-7607
[2]i.bocharova@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0002-2421-4295
[3]e.shchukina@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0002-1018-0012

Аннотация

Впервые представлены результаты твердофазного синтеза литий-ионного проводника состава $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ (LATP) с использованием в качестве исходного компонента диоксида титана, полученного из перовскитового концентрата. Невысокие значения ионной проводимости LATP при комнатной температуре ($4{,}4 \cdot 10^{-5}$ См/см), измеренные методом импедансной спектроскопии, обусловлены наличием минерализованной примесной фазы $CaTiO_3$ (~3–4 %). Изучена температурная зависимость ионной проводимости LATP в интервале 25–150 ºС и определена энергия активации проводимости (0,35 эВ).

Ключевые слова:

перовскит, диоксид титана, литийпроводящий твердый электролит, синтез, ионная проводимость

Финансирование:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2025-0056.

Для цитирования:

Бочарова И. В., Куншина Г. Б., Щукина Е. С. О синтезе литий-ионного проводника $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ на основе диоксида титана, полученного из перовскита // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 121–126. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.020.

Original article

ON THE SYNTHESIS OF $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ LITHIUM-ION CONDUCTOR BASED ON TITANIUM DIOXIDE OBTAINED FROM PEROVSKITE

Irina V. Bocharova[1], Galina B. Kunshina[2], Ekaterina S. Shchukina[3]
[1, 2, 3]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[1]g.kunshina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-6530-7607
[2]i.bocharova@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0002-2421-4295
[3]e.shchukina@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0002-1018-0012

Abstract

For the first time, the results of solid-phase synthesis of lithium-ion conductor of composition $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ (LATP) using titanium dioxide as the initial component are presented. Titanium dioxide has been obtained from perovskite concentrate. The low values of the ionic conductivity of LATP at room temperature ($4{,}4 \times 10^{-5}$ S/cm) measured by impedance spectroscopy are due to the presence of the mineralized impurity phase $CaTiO_3$ (~3–4 %). The temperature dependence of the ionic conductivity of LATP in the range of 25–150 °C has been studied, and the activation energy of the conductivity (0,35 eV) has been determined.

Keywords:

perovskite, titanium oxide, lithium-conducting solid electrolyte, synthesis, ionic conductivity

Funding:

The article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences" No. FMEZ-2025-0056.

For citation:

Bocharova I. V., Kunshina G. B., Shchukina E. S. On the synthesis of $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ lithium-ion conductor based on titanium dioxide obtained from perovskite // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 121–126. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.020.

Для практического применения литий-ионных проводников необходимо, чтобы они соответствовали ряду требований, среди которых: высокая ионная проводимость при комнатной температуре (>0,1 мСм/см); униполярная катионная проводимость; химическая и электрохимическая устойчивость при контакте с металлическим литием и электродными материалами; низкая электронная проводимость (чтобы минимизировать саморазряд); термическая стабильность. Замещенные титанофосфаты лития $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ интенсивно изучаются в качестве литий-ионных проводников с целью использования их в мембранах, композитных электродах и электролитах в твердотельных электрохимических устройствах [1]. Ранее был разработан способ синтеза твердого электролита состава $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ (LATP) со структурой NASICON с высокой Li-ионной проводимостью с использованием стандартных коммерческих реактивов марок «хч» и «осч» [2]. В настоящее время исследователи [3; 4] рассматривают перспективы использования для синтеза твердых электролитов с литий-ионной проводимостью технологических прекурсоров в качестве альтернативных исходных компонентов. Такой подход позволит снизить затраты, обеспечить производство в соответствии с принципами зеленой экономики и создать условия для коммерциализации литийпроводящих твердых электролитов.

Цель настоящей работы — изучение потенциальной возможности использования диоксида титана, полученного в результате переработки перовскитового концентрата, для синтеза литий-ионного проводника состава $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ (LATP)

Экспериментальная часть

Для синтеза литийпроводящего твердого электролита LATP успешно применяются разнообразные методы (твердофазное спекание, закалка расплава, соосаждение, гидротермальный, микроволновый, золь-гель методы). Наиболее распространенными в качестве источника титана (в зависимости от метода синтеза) являются TiO_2 рутильной или анатазной модификации, гидроксид $TiO_2 \cdot xH_2O$, титанилсульфат аммония $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ или алкоксиды титана $Ti(OR)_4$ [5; 6].

Мы впервые использовали в качестве источника титана диоксид титана TiO_2, полученный в результате переработки перовскита $CaTiO_3$ по азотнокислотной технологии [7; 8]. Измельченный перовскитовый концентрат загружали в лабораторный реактор, роль которого выполняла трехгорлая стеклянная колба, снабженная обратным холодильником, терморегулятором и мешалкой. Колба помещалась в колбонагреватель. В реакторе находился раствор 45 %-й (575,2 г/л) азотной кислоты, соотношение Т:Ж = 1:1,4. Процесс разложения проводили в течение 20 ч, температура кипения 110–112 °С. По окончании процесса суспензию охлаждали и фильтровали под вакуумом. Полученный гидратный продукт (осадок) тщательно промывали водой с удалением (репульпацией) кислого маточного раствора и сушили на воздухе.

Фазовый состав твердого электролита LATP определяли с использованием дифрактометра XRD-6000 Shimadzu (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор).

Спектры электрохимического импеданса регистрировали импедансметром Z-2000 в диапазоне частот $10–2 \cdot 10^6$ Гц с амплитудой переменного сигнала 0,1 В. Образцы для электрофизических измерений готовили в виде прессованных цилиндрических таблеток (d = 10–11 мм, h = 1,5–2 мм), на торцы которых после спекания при 800–900 °С наносили графитовые электроды. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания (на электронных весах ЛВ-210А с точностью 0,001 г), основанным на двукратном взвешивании твердого тела — сначала в воздухе, а затем в жидкости с известной плотностью. Плотность образца рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{m_{\text{возд}}}{m_{\text{возд}} - m_{\text{вода}}} \cdot \rho_{\text{вода}},$$

где $m_{\text{возд}}$ — масса образца в воздухе; $m_{\text{вода}}$ — масса образца в воде; $\rho_{\text{вода}}$ — плотность воды, г/см^3. Плотность спеченных таблеток достигала 89–90 % от теоретической (2,95 г/см^3).

Ионную проводимость LATP изучали методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 10^3–$2 \cdot 10^6$ Гц с амплитудой переменного сигнала 0,1 В с использованием импедансметра Z-2000 (Elins). Значение удельной ионной проводимости (σ) рассчитывали с учетом геометрических размеров по формуле:

$$\sigma = \frac{4h}{R\pi d^2}, \quad (1)$$

где h — толщина таблетки; d — диаметр таблетки; R — сопротивление таблетки.

В интервале 25–150 °С была изучена температурная зависимость ионной проводимости и определена энергия активации LATP. Значения энергии активации ионной проводимости были рассчитаны по уравнению Аррениуса:

$$\sigma = Aexp(-\frac{E_a}{RT}), \quad (2)$$

где E_a — энергия активации; A — предэкспоненциальный коэффициент; T — абсолютная температура; R — газовая постоянная.

Результаты и обсуждение

В качестве исходных веществ для синтеза $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ (LATP) использовали Li_2CO_3, $(NH_4)_2HPO_4$ «х. ч.», γ-Al_2O_3 «х. ч.». В качестве титансодержащего компонента использовали гидратный продукт, полученный при переработке перовскитового концентрата, с известным содержанием TiO_2 (таблица).

Содержание оксидов в технологических продуктах

Технологический продукт	Содержание, мас. %						Растворимость в $H_2C_2O_4$
	TiO_2	Fe_2O_3	Nb_2O_5	CaO	SiO_2	Вода, %	
TiO_2 из перовскита $CaTiO_3$	88,6	5	1,33	1	2,36	1,7	Нет
$TiO(OH)_2$ из титанита $CaTiSiO_5$	72,5	0,21	0,09	—	0,0072	27	Да

В ходе предыдущих исследований были проведены опыты по жидкофазному синтезу LATP с использованием анатазной модификации гидроксида титана $TiO(OH)_2$, полученного при переработке титанита $CaTiSiO_5$, хорошо растворимого в щавелевой кислоте с образованием комплекса $H_2[TiO(C_2O_4)_3]$ [9]. Однако полученный из перовскита диоксид титана рутильной модификации не растворяется в щавелевой кислоте. Согласно результатам РФА после прокаливания при 700 °С диоксид титана содержал ~10 % минерализованной примеси $CaTiO_3$ (рис. 1). В этой связи была предпринята попытка синтезировать LATP твердофазным методом. Синтез был осуществлен путем высокотемпературного спекания смеси исходных веществ.

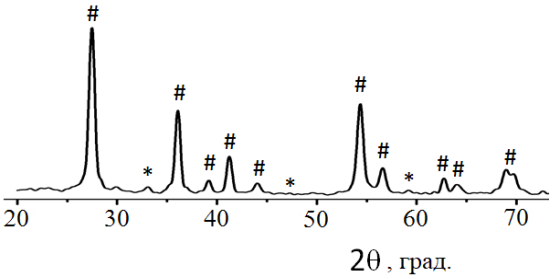


Рис. 1. Дифрактограмма прокаленного при 700 °С TiO_2 (#) рутильной модификации, полученного из перовскита по азотнокислотной технологии. * — $CaTiO_3$ (ICDD 04-005-5592)

Состав шихты рассчитывали по стехиометрии реакции:

$$0{,}65Li_2CO_3 + 1{,}7TiO_2 + 3(NH_4)_2HPO_4 + 0{,}15Al_2O_3 \rightarrow Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3.$$

Стехиометрическую смесь исходных компонентов помещали в муфельную печь МИМП-3П с программным управлением и нагревали со скоростью 10 °С/мин до 290 °С с изотермической выдержкой в течение 1 ч. При этой температуре происходило вспенивание реакционной смеси с удалением газообразных продуктов (NH_3, H_2O, CO_2). Далее реакционную массу измельчали на шаровой мельнице КМ1 в течение 1 ч и прессовали усилием 100 МПа в таблетки, которые отжигали

при 800 °С в течение 2 ч. После отжига таблетки вновь измельчали, из полученного порошка прессовали таблетки (d = 10–11 мм, h = 1,5–2 мм), которые спекали в муфельной печи при 900 °С в течение 2 ч для последующего измерения электрофизических характеристик LATP.

Согласно результатам РФА после отжига шихты при 800 °С на дифрактограммах (рис. 2, *а*) наряду с основным количеством LATP (ICDD 00-066-0868) в результате твердофазного взаимодействия формируется примесное соединение фосфата алюминия $AlPO_4$ (рефлекс при 21,7°). Авторы [10] также отмечали, что образование примесной фазы фосфата алюминия является неизбежным при синтезе LATP. При дальнейшем повышении температуры до 900 °С образуется хорошо окристаллизованная фаза LATP со структурой NASICON (рис. 2, *б*), содержащая незначительное количество (~3 %) примесных фаз $AlPO_4$ и $CaTiO_3$ (рефлекс на рентгенограмме при 32,3° в наложении).

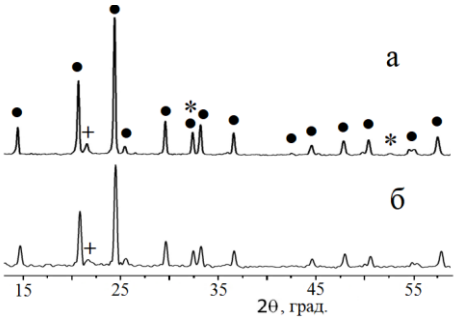


Рис. 2. Дифрактограмма LATP после спекания при 800 °С (*а*) и 900 °С (*б*):
+ — $AlPO_4$ (ICDD 04-009-6534); * — $CaTiO_3$ (ICDD 04-005-5592)

На рисунке 3, *а* представлены спектры электрохимического импеданса керамического LATP, измеренные при различной температуре в интервале частот 10^3–$2\cdot10^6$ Гц, которые состояли из высокочастотного полукруга и прямой линии (луча), соответствующей измерениям импеданса на низких частотах, как на стандартных графиках Найквиста. Анализ данных показывает, что с увеличением температуры наблюдается последовательное снижение сопротивления и смещение годографов импеданса к началу координат. Величина общего сопротивления (R_{total}) твердого электролита LATP определялась методом экстраполяции правой части полуокружности на ось активных сопротивлений (Z'). Результаты демонстрируют, что при повышении температуры общая ионная проводимость σ_{total}, рассчитанная по формуле (1), возрастает с $4{,}4\cdot10^{-5}$ до $1{,}4\ 10^{-3}$ См/см. Низкая ионная проводимость при комнатной температуре обусловлена наличием примесной фазы фосфата алюминия, которая локализуется на границах кристаллических зерен и существенно ограничивает миграцию ионов Li^+. Это явление, известное как зернограничное сопротивление, является ключевым фактором, ограничивающим транспортные свойства LATP.

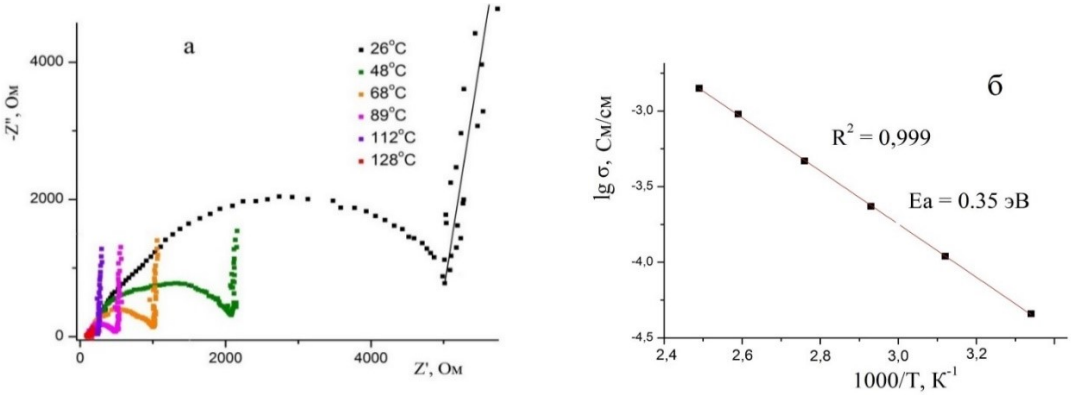


Рис. 3. Годографы импеданса LATP, измеренные в интервале 25–130 °С (*а*), температурная зависимость ионной проводимости LATP (*б*)

На рисунке 3, *б* представлена зависимость ионной проводимости LATP после спекания при 900 °C в координатах Аррениуса. График зависимости lg σ_{total} от 1000/T представляет собой прямую линию с коэффициентом детерминации R^2 ≥0,99. Вычисленная энергия активации проводимости E_a составила 0,35 эВ, что указывает на высокую подвижность ионов Li^+ в твердом электролите и согласуется с литературными данными [11]. Электронная проводимость LATP, измеренная методом потенциостатической хроноамперометрии, не превышала $1 \cdot 10^{-9}$ См/см.

Заключение

Впервые показана принципиальная возможность использования диоксида титана, полученного в результате переработки перовскитового концентрата, в качестве исходного материала для синтеза литий-ионного проводника состава $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ (LATP). Установлено, что твердофазный синтез обеспечивает образование целевого продукта после спекания при 900 °C. Общая ионная проводимость LATP увеличивается с $4{,}4 \cdot 10^{-5}$ См/см (при комнатной температуре) до $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ См/см (при 130 °C), энергия активации составила 0,35 эВ. Для достижения высокой ионной проводимости необходимо снизить содержание примесных фаз в диоксиде титана, полученном в результате переработки перовскитового концентрата.

Список источников

1. Yin J.-H., Zhu H., Yu S.-J., Dong Y.-B., Wei Q.-Y., Xu G.-Q., Xiong Y., Qian Y. Recent Advances of LATP and Their NASICON Structure as a Solid-State Electrolyte for Lithium-Ion Batteries // Adv. Eng. Mater. 2023. Vol. 25. 2300566.
2. Kunshina G. B., Efremov V. V., Lokshin E. P. Microstructure and Ionic Conductivity of Lithium-Aluminum Titanophosphate // Russ. J. Electrochem., 2013. Vol. 49. P. 725–731.
3. Oeza B. R., Hapsari A. U., Raharjo J., Damisih, Pravitasari R. D., Deni Y., Agustanhakri, Widyastuti, Noerochim L., Suyanti, Arifin K., Somalu M. R. Impact of diverse material precursors on microstructure and ionic conductivity $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ solid-state electrolyte properties // J. Alloys Compd. 2024. Vol. 1006. 2176169.
4. Касиков А. Г., Щелокова Е. А., Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Кузнецов И. А. Получение карбоната лития из сподуменового концентрата Колмозерского месторождения и его использование при синтезе твердого электролита // Разведка и охрана недр. 2024. № 2. С. 81–88.
5. Kunshina G. B., Gromov O. G., Kuz'min A. P., Seitenova E. B., Lokshin E. P., and Kalinnikov V. T. Synthesis and Ionic Conductivity of Lithium-conducting Titanium Phosphate Solid Electrolytes // Russ. J. Appl. Chem. 2004. Vol. 77. P. 915–920.
6. Stenina I., Pyrkova A., Yaroslavtsev A. NASICON-Type $Li_{1+x}Al_xZr_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$ Solid Electrolytes: Effect of Al, Zr Co-Doping and Synthesis Method // Batteries. 2023. Vol. 9. 59.
7. Николаев А. И., Герасимова Л. Г., Петров В. Б., Майоров В. Г. Перовскитовый концентрат — перспективное нетрадиционное сырье для производства титановой и редкометалльной продукции // Комплексное использование минерального сырья. 2015. № 2 (293). С. 26–34.
8. Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Петров В. Б., Быченя Ю. Г. Азотнокислотное разложение перовскита в присутствии фторсодержащего реагента // Цветные металлы. 2017. № 5. С. 50–53.
9. Kunshina G. B., Bocharova I. V. Synthesis of $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ solid electrolyte from oxalate precursor // Russ. J. Inorg. Chem. 2025. Vol. 70. P. 812–820.
10. Kim C. G., Hong Y. T., Im J. M., Baek K. S., Lim Y. R., Kim H.-J., Park H., Baek S.-W., Kim J. H. Ionic conductivity and microstructural characteristics of NASICON-type solid electrolyte $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ affected by synthesis and manufacturing processes for all solid-state battery // J. Korean Ceram. Soc. 2024. Vol. 61. P. 1091–1101.
11. Yao Z., Zhu K., Zhang J., Li X., Chen J., Wang J., Yan K., Liu J. Co-Precipitation Synthesis and Electrochemical Properties of NASICON-Type $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ Solid Electrolytes // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2021. Vol. 32. P. 24834–24844.

References

1. Yin J.-H., Zhu H., Yu S.-J., Dong Y.-B., Wei Q.-Y., Xu G.-Q., Xiong Y., Qian Y. Recent Advances of LATP and Their NASICON Structure as a Solid-State Electrolyte for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Eng. Mater*., 2023, Vol. 25, 2300566.
2. Kunshina G. B., Efremov V. V., Lokshin E. P. Microstructure and Ionic Conductivity of Lithium-Aluminum Titanophosphate. *Russ. J. Electrochem*., 2013, Vol. 49, pp. 725–731.

3. Oeza B. R., Hapsari A. U., Raharjo J., Damisih, Pravitasari R. D., Deni Y., Agustanhakri, Widyastuti, Noerochim L., Suyanti, Arifin K., Somalu M. R. Impact of diverse material precursors on microstructure and ionic conductivity $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ solid-state electrolyte properties. *J. Alloys Compd*., 2024, Vol. 1006, 2176169.
4. Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Kunshina G. B., Bocharova I. V., Kuznetsov I. A. Poluchenie karbonata litiya iz spodumenovogo koncentrata Kolmozerskogo mestorozhdeniya i ego ispol'zovanie pri sinteze tverdogo elektrolita [Preparation of lithium carbonate from spodumene concentrate of the Kolmozersky deposit and its use in the synthesis of solid electrolyte]. *Razvedka i ohrana nedr* [Exploration and protection of mineral resources], 2024, No. 2, pp. 81–88. (In Russ.).
5. Kunshina G. B., Gromov O. G., Kuz'min A. P., Seitenova E. B., Lokshin E. P., and Kalinnikov V. T. Synthesis and Ionic Conductivity of Lithium-conducting Titanium Phosphate Solid Electrolytes. *Russ. J. Appl. Chem*., 2004, Vol. 77, pp. 915–920.
6. Stenina I., Pyrkova A., Yaroslavtsev A. NASICON-Type $Li_{1+x}Al_xZr_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$ Solid Electrolytes: Effect of Al, Zr Co-Doping and Synthesis Method. *Batteries*, 2023, Vol. 9, 59.
7. Nikolaev A. I., Gerasimova L. G., Petrov V. B., Mayorov V. G. Perovskitovyj koncentrat—perspektivnoe netradicionnoe syr'e dlya proizvodstva titanovoj i redkometall'noj produkcii [Perovskite concentrate is a promising non–traditional raw material for the production of titanium and rare metal products]. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya* [Integrated use of mineral raw materials], 2015, No. 2 (293), pp. 26–34. (In Russ.).
8. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Petrov V. B., Bychenya Yu. G. Azotnokislotnoe razlozhenie perovskita v prisutstvii ftorsoderzhashchego reagenta [Nitric acid decomposition of perovskite in the presence of a fluorinated reagent]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2017, No. 5, pp. 50–53. (In Russ.).
9. Kunshina G. B., Bocharova I. V. Synthesis of $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ solid electrolyte from oxalate precursor. *Russ. J. Inorg. Chem*., 2025, Vol. 70, pp. 812–820.
10. Kim C. G., Hong Y. T., Im J. M., Baek K. S., Lim Y. R., Kim H.-J., Park H., Baek S.-W., Kim J. H. Ionic conductivity and microstructural characteristics of NASICON-type solid electrolyte $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ affected by synthesis and manufacturing processes for all solid-state battery. *J. Korean Ceram. Soc*., 2024, Vol. 61, pp. 1091–1101.
11. Yao Z., Zhu K., Zhang J., Li X., Chen J., Wang J., Yan K., Liu J. Co-Precipitation Synthesis and Electrochemical Properties of NASICON-Type $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ Solid Electrolytes. *J. Mater. Sci: Mater. Electron*., 2021, Vol. 32, pp. 24834–24844.

Информация об авторах

И. В. Бочарова — младший научный сотрудник;
Г. Б. Куншина — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
Е. С. Щукина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

I. V. Bocharova — Research Assistant;
G. B. Kunshina — PhD (Engineering), Leading Researcher;
E. S. Shchukina — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 05.06.2025; одобрена после рецензирования 05.06.2025; принята к публикации 19.06.2025.
The article was submitted 05.06.2025; approved after reviewing 05.06.2025; accepted for publication 19.06.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 127–133.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 127–133.

Научная статья
УДК 66.017, 535.37
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.021

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, МЕХАНИЧЕСКИХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИК $Yb(Nb_XTa_{1-X})O_4$

Ольга Борисовна Щербина[1], Максим Владимирович Смирнов[2], Софья Михайловна Маслобоева[3], Елена Владимировна Зеленина[4], Михаил Николаевич Палатников[5]

[1, 2, 3, 5]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[4]Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург, Россия
[1]o.shcherbina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9591-0274
[2]m.smirnov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-2645-5524
[3]s.masloboeva@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9954-8479
[4]elena.v.zelenina@gmail.com, http://orcid.org/0000-0001-8933-2834
[5]m.palatnikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9686-0563

Аннотация

С использованием плавиковокислых растворов ниобия и тантала и нитратных растворов Yb золь-гель методом синтезированы мелкодисперсные порошки ниобато-танталатов иттербия. Из полученных порошков по традиционной керамической технологии (ТКТ) приготовлены керамические образцы. Методами полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов определены фазовый состав и уточнены параметры структуры фаз твердых растворов (ТР) $Yb(Nb_xTa_{1-x})O_4$ в зависимости от соотношения Nb/Ta в составе. Изучены их механические свойства, оценены прочностные характеристики (модуль Юнга, микротвердость).

Ключевые слова:

ниобато-танталаты иттербия, керамика, up-конверсионная люминесценция, микротвердость, модуль Юнга

Благодарности:

авторы выражают благодарность Кириллу Андреевичу Яковлеву, ведущему инженеру лаборатории физико-химических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН, за помощь в получении и анализе рентгено-дифракционных данных.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0055.

Для цитирования:

Исследование структурных, механических и люминесцентных характеристик керамик $Yb(Nb_XTa_{1-X})O_4$ / О. Б. Щербина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 127–133. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.021.

Original article

THE STUDY OF STRUCTURAL, MECHANICAL AND LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF CERAMICS $Yb(Nb_XTa_{1-X})O_4$

Olga B. Shcherbina[1], Maxim V. Smirnov[1], Sofja M. Masloboeva[3], Elena V. Zelenina[4], Mikhail N. Palatnikov[5]

[1, 2, 3, 5]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[4]Saint Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, Russia
[1]o.shcherbina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9591-0274
[2]m.smirnov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-2645-5524
[3]s.masloboeva@ksc.ru, http://orcid.org/ 0000-0001-9954-8479
[4] elena.v.zelenina@gmail.com, http://orcid.org/0000-0001-8933-2834
[5]m.palatnikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-9686-0563

Abstract

Finely dispersed ytterbium niobate-tantalate powders were synthesized using hydrofluoric acid solutions of niobium and tantalum and nitrate solutions of Yb using a sol-gel method. Ceramic samples were prepared from the resulting powders using conventional sintering (CS). Using Rietveld refinement of polycrystals, the phase compositions of the $Yb(Nb_xTa_{1-x})O_4$ solid solutions (SS) were determined and their structural parameters were refined depending on the Nb/Ta ratio. Their mechanical properties were studied; and their strength characteristics, such as Young's modulus and microhardness, were evaluated.

Keywords:

ytterbium niobate-tantalates, ceramics, up-conversion luminescence, microhardness, Young's modulus

Acknowledgments:

The authors express their gratitude to Kirill Andreevich Yakovlev, leading engineer of the laboratory of physicochemical methods of analysis of ICT KSC RAS, for assistance in obtaining and analyzing XRD data.

Funding:

State task on the topic of research No FMEZ-2025-0055.

For citation:

The study of structural, mechanical and luminescent characteristics of ceramics $Yb(Nb_xTa_{1-x})O_4$ / O. B. Shcherbina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 127–133. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.021.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется разработке объемных материалов, обладающих up-конверсионной люминесценцией (Up-conversion luminescenc (UCL)) [1] на основе трехвалентных ионов лантаноидов. Такие материалы преобразуют возбуждающее излучение таким образом, что два или более низкоэнергетических фотона последовательно поглощаются через промежуточные долгоживущие энергетические состояния, что приводит к излучению высокоэнергетического фотона, а люминесценция излучается с длиной волны, меньшей, чем длина волны поглощенного излучения.

В целом UCL была зарегистрирована в материалах переходных металлов (3d, 4d, 5d), лантаноидов (4f) и актинидов (5f), однако материалы на основе трехвалентных лантаноидов вызвали повышенный интерес из-за больших антистоксовых сдвигов, узкополосных излучений, длительного времени жизни люминесценции, превосходной фотостабильности, а также возможности использования для мониторинга биологических процессов [2].

Например, как up-конверсионные люминофоры большое внимание привлекают ниобаты-танталаты Er и Yb, в которых в процессе UCL используется ближнее инфракрасное (NIR) возбуждение, а не ультрафиолетовое (UV), что значительно снижает фоновую автофлуоресценцию, фотообесцвечивание и фотоповреждение биологических образцов [3]. Это позволяет визуализировать *in vivo* со значительно более высоким пространственным разрешением, а также обеспечивает замечательную глубину проникновения в образец, которая намного больше, чем возможная при УФ-возбуждении [4].

Поэтому актуальнейшей задачей является не только поиск перспективных люминесцентных материалов, обладающих up-конверсией, но и разработка приемов, повышающих выход и длительность свечения up-люминесценции, а также усовершенствование технологии синтеза up-люминофоров, позволяющей получать субмикронные и наноразмерные порошки, которые могут применяться и в медицине. Использование таких субмикронных порошков позволяет создавать керамические материалы повышенной твердости и прочности — качеств, необходимых для изготовления различного рода датчиков и люминесцентных термометров.

Таким образом, целью данной работы является получение керамических образцов из синтезированных ранее порошков ниобатов-танталатов иттербия $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ и исследование их структурных, механических и люминесцентных (up-конверсионных) характеристик.

Результаты

Мелкодисперсные порошки ортониобатов-танталатов иттербия $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ (x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1) были получены жидкофазным методом. На первом этапе путем совместного осаждения 25 %-м NH_4OH из высокочистых фторидных Nb- и Ta-содержащих растворов или их смеси в объемах, обеспечивающих заданный состав ниобато-танталатов, получали гидроксиды

ниобия, тантала или их смеси. Образовавшийся осадок три раза репульпацией промывали деионизированной водой для удаления ионов F^- при соотношении твердой и жидкой фаз $T:V_ж = 1:3$ и сушили при 100 °С. Затем к осадку добавляли азотнокислый раствор иттербия, полученный растворением Yb_2O_3 (ос. ч.) в HNO_3 (ос. ч.). В образовавшуюся при перемешивании пульпу вводили 25 %-й раствор NH_4OH (ос. ч.) до pH ~8–9. После фильтрации и трехкратной промывки от ионов аммония деионизированной водой при $T:V_ж = 1:4$ его обезвоживали при ~140 °С, затем прокаливали в печи сопротивления при 700 °С в течение 4 ч и в течение 5 ч при 1 200 °С после размола в шаровой халцедоновой мельнице МК 1.

Во фторидных Nb- и Ta-содержащих растворах содержание ниобия и тантала определяли гравиметрическим методом, фторид-ионов — потенциометрическим на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭВЛ-1М3. Фтор в синтезированных порошках анализировали методом пирогидролиза. Иттербий в фильтратах и промывных растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на масс-спектрометре Elan-9000 DRC-e. Оценку элементного состава порошков проводили методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на приборе «Спектроскан МАКС-GV»

Синтезированные образцы идентифицировали методом рентгеновской дифракции (РФА) с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S с мультифокусным источником нового поколения PhotonJet-S и HPC-детектором в диапазоне углов 2θ = 10–80 °. Из полученных мелкозернистых порошков $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ с удельной площадью поверхности от 1,39 до 1,88 $м^2/г$, определенной методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ; FlowSorb II 2300; TriStar 3020 V1. 03), по традиционной керамической технологии приготавливали керамические образцы в виде таблеток диаметром 10 мм и высотой 2–3 мм. В качестве связующего использовали поливиниловый спирт. Прессование таблеток проводили при нагрузке ~3,8 $кг/см^2$. Таблетки спекали в электропечи КЭП 14/1400П при 1 400 °С в течение 4 ч.

Фазовый состав и уточнение структур керамических образцов выполнялись с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku с программным обеспечением SmartLab Studio II (RIGAKU Япония). Скорость движения счетчика 2 $град·мин^{-1}$ (CuKα-излучение, диапазон сканирования 6–90 °). Для идентификации фаз использовали базы данных ICDD (PDF 4, relies 2022). Структурные характеристики фаз уточнялись методом WPPF (Whole Powder Pattern Fitting) полнопрофильного анализа рентгенограмм. Координаты атомов и кристаллографические характеристики решетки вводились из cif-файлов базы данных International Diffraction Data Center (ICDD) (PDF 4, relies 2020). Критериями достоверности полученных результатов служили значения профильных (Rp и Rwp) факторов недостоверности, рассчитываемые по стандартным формулам.

В результате уточнения методом Ритвельда структурных характеристик основных фаз керамических образцов $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ (x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1) было установлено, что исследуемые твердые растворы кристаллизуются в зависимости от соотношения Nb/Ta в составе либо в структуре фергусонита-β с моноклинной ячейкой ортониобата иттербия (ICDD, карточка 01-081-1976 SPGR:I2/c (15), Z = 4.00), либо в форме фергусонита-β ортотанталата иттербия (карточка 04-015-1861 SPGR I2/a (15) Z = 4.00), либо (при увеличении Ta в $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ (при x = 0,3 и менее)) в моноклинной разновидности M-фергусонита $YbTaO_4$ (карточка 00-024-1416) с пространственной группой SPGR: P2/a и двумя формульными единицами на ячейку Z = 2.00.

В структуре β-фергусонита атомы кристаллической матрицы (тантал или ниобий) находятся в искаженной октаэдрической координации с шестью связями Ta(Nb)–O, тогда как в M-фергусоните атомы тантала (ниобия) находятся в тетраэдрической координации. Так, образец состава $YbNb_{0,3}Ta_{0,7}O_4$ содержит две различные моноклинные фазы фергусонита: основную фазу, имеющую структуру M-формы фергусонита $YbTaO_4$ (карточка ICDD 00-024-1416 SPGR: P2/a, Z = 2.00) и около 20 вес. % фергусонита-β (ICDD, карточка 04-015-1861 SPGR I2/a (15), Z = 4.00), а также около 5 вес. % кубической фазы Yb_3NbO_7 (00-024-1130, SPGR: Fm-3m).

Следует также отметить, что образец $YbNbO_4$ содержит около 6 вес. % Yb_3TaO_7 кубической сингонии с пространственной группой SPGR: Fm-3m (карточка 00-024-1130).

Механические свойства керамических образцов исследовали контактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера NanoSkan. Результаты измерений и расчетов механических характеристик керамических образцов показаны в таблице.

Механические характеристики керамических образцов $YbNb_xTa_{1-x}O_4$

Образец	Микротвердость H, ГПа	Модуль Юнга E, ГПа
$YbNbO_4$	6,68 ± 0,5	142,4 ± 4,8
$YbNb_{0,9}Ta_{0,1}O_4$	6,86 ± 0,31	154,8 ± 1,8
$YbNb_{0,7}Ta_{0,3}O_4$	7,34 ± 0,46	187,6 ± 6,2
$YbNb_{0,5}Ta_{0,5}O_4$	6,82 ± 0,34	157,2 ± 4,3
$YbNb_{0,3}Ta_{0,7}O_4$	5,42 ± 1,1	133,1 ± 3,5
$YbNb_{0,1}Ta_{0,9}O_4$	7,7 ± 0,24	189,8 ± 2,7
$YbTaO_4$	8,6 ± 0,8	218,3 ± 3,8
$YbNbO_4$	6,68 ± 0,5	142,4 ± 4,8

Как видно из данных таблицы, механические характеристики образцов закономерно зависят от фазового состава образцов. Наилучшими механическими характеристиками: микротвердостью (H = 8,6 ± 0,8 ГПа), модулем Юнга (E = 218,3 ± 3,8 ГПа) обладает монофазный керамический образец $YbTaO_4$ (см. табл.). Низкие механические характеристики образца $YbNb_{0,3}Ta_{0,7}O_4$ обусловлены присутствием в нем двух различных фаз фергусонита и содержанием около 5 вес. % фазы кубического Yb_3NbO_7 (00-024-1130, SPGR: Fm-3m)). Учитывая различия в методах измерения, механические характеристики керамических образцов $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ согласуются с литературными данными [5].

Измерение спектров фотолюминесценции исследуемых образцов проводилось с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu) в диапазоне длин волн 360–800 нм с разрешением 0,2 нм в нормальных условиях. ПЗС-матрица в рабочем режиме охлаждалась элементом Пельте до -30 °C. Время экспозиции равно 1 сек. Максимальное значение люминесцентного сигнала нормировано на максимум чувствительности ПЗС-матрицы. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался непрерывный He-Cd лазер ($\lambda_{возб}$ = 325 нм, 15 мВт). Из каждого фотолюминесцентного спектра вычитался фоновый сигнал. Представлены спектры фотолюминесценции при возбуждении $\lambda_{возб}$ = 325 нм керамики $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ (x = 1; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1 и 0) (рис. 1).

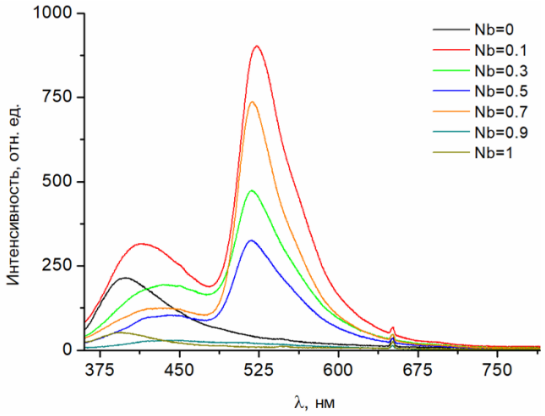


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции керамических образцов $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ различного состава при УФ-возбуждении ($\lambda_{возб}$ = 325 нм)

В индивидуальных соединениях $YbNbO_4$ и $YbTaO_4$ наблюдаются одиночные широкие полосы люминесценции с максимумами при 393 и 399 нм соответственно. При этом интенсивность люминесценции в последнем случае в 4 раза выше. Проявление одной полосы излучения в спектрах

фотолюминесценции керамик $YbNbO_4$ и $YbTaO_4$ при возбуждении в области ближнего УФ говорит о наличие центров свечения, природа которых связана $NbO_{4/6}$ и $TaO_{4/6}$ группами. Максимальная интенсивность люминесценции NbO_4 групп (400, 420 и 440 нм для $YNbO_4$ [6]) наблюдается в области собственного поглощения ниобатов редкоземельных элементов ($\lambda_{возб} \approx 260$ нм). Люминесценция TaO_4 групп (310 и 490 нм для $YTaO_4$ и $GdTaO_4$ [7]) имеет максимальное значение при возбуждении излучением более жесткого УФ ($\lambda_{возб} \approx 200$–225 нм), и по мере увеличения длины волны возбуждения происходит значительное уменьшение интенсивности люминесценции TaO_4 групп [6]. При этом в соединении $LaTaO_4$ со структурой, отличной от фергусонита, люминесценция TaO_4 групп проявляется при 395 нм ($\lambda_{возб} \approx 254$ нм) [8]. Следовательно, преобладание в 4 раза интенсивности люминесценции $TaO_{4/6}$ групп над $NbO_{4/6}$ группами (см. рис. 1) можно связать с наличием дефектных центров свечения, которые обычно излучают в «сине-зеленой» области спектра [7], или со структурными перестройками соединения $YbTaO_4$.

В керамиках $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ (x = 1; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1 и 0) проявляются новые спектральные особенности, которые присущи только смешанным керамическим твердым растворам. При x = 0,1–0,7 в спектре наблюдаются две широкие полосы люминесценции в областях 360–470 и 470–600 нм (см. рис. 1). Максимальное смещение положения полосы люминесценции при ~400 нм достигает порядка $\Delta\lambda = 29$ нм для составов $YbNb_{0,1}Ta_{0,9}O_4$ и $YbNb_{0,5}Ta_{0,5}O_4$. Это может говорить о чувствительности данной полосы излучения к изоморфным замещениям Nb/Ta в структуре керамики $YbNb_xTa_{1-x}O_4$. Данный факт согласуется со смещением люминесцентного гало в длинноволновую область спектра при добавлении Nb в матрицу $YTaO_4$ [7]. С другой стороны, полоса при 517 нм менее подвержена смещению относительно изменения состава керамики: наибольшее смещение составляет $\Delta\lambda = 5$ нм для составов $YbNb_{0,1}Ta_{0,9}O_4$ и $YbNb_{0,5}Ta_{0,5}O_4$.

Следует отметить, что небольшое содержание Nb (x = 0,1) в матрице $YbTaO_4$ приводит к значительному росту интенсивности фотолюминесценции (на 75 %) относительно индивидуальной керамики $YbTaO_4$.

Спектры up-люминесценции исследуемых керамик были получены с помощью спектрофлуориметра AvaSpec-3648 (производитель Avantes, Нидерланды) при возбуждении длиной волны 980 нм одномодовым лазерным модулем KLM-H980 инфракрасного диапазона с мощностью непрерывного излучения 120/200 мВт.

На рисунке 2 представлены спектры фотолюминесценции керамических твердых растворов $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ (x = 1; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1 и 0) при возбуждении длиной волны 980 нм.

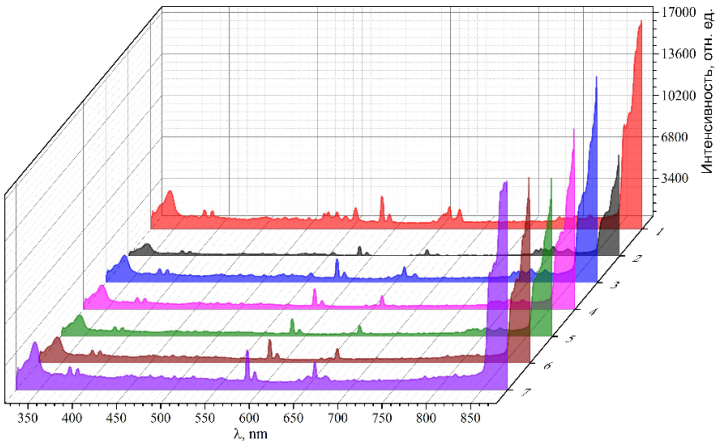


Рис. 2. Спектры люминесценции в видимой области керамических ТР $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ при возбуждении длиной волны 980 нм: *1* — x = 1; *2* — x = 0,9; *3* — x = 0,7; *4* — x = 0,5; *5* — x = 0,3; *6* — x = 0,1; *7* — x = 0

При возбуждении $\lambda_{возб} = 980$ нм наблюдается широкая полоса люминесценции в области (~870 нм) и ряд малоинтенсивных пиков (~345, 385, 393, 524, 555, 585, 661 и 800 нм) по всей области спектра. Часть малоинтенсивных линий обусловлены излучательными переходами редкоземельных элементов группы лантаноидов, которые могут присутствовать в виде неконтролируемых количеств в исследуемых

образцах $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ (x = 1; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1 и 0). Например, ввиду наиболее эффективного трансфера энергии при up-люминесценции между Yb и Er [9] пики в области ~555, 651 и 800 нм (см. рис. 2) можно связать с переходами $^4F_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$, $^4I_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ и $^2H_{11/2}$, $^2S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} [9]. Проявление пика при ~585 нм связано с магнито-дипольным переходом $^5D_0\rightarrow{}^7F_1$ иона Eu^{3+}, вероятность излучения которого слабо зависит от координационного окружения редкоземельного иона [10]. Вследствие высокой чувствительности люминесцентного анализа к небольшим количествам химических элементов с незаполненными d- и f-орбиталями, такие элементы могут служить маркерами для отработки технологии получения керамики. Люминесценция при ~870 нм (см. рис. 2) связана с основным переходом $^2F_5/2\rightarrow{}^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+}, и наибольшая его интенсивность наблюдается в ближней ИК-области спектра в области возбуждения ~980 нм [11].

Выводы

Показано, что исследуемые твердые растворы $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ кристаллизуются в зависимости от соотношения Nb/Ta в составе либо в структуре фергусонита-β с моноклинной ячейкой ортониобата иттербия (ICDD, карточка 01-081-1976 SPGR:I2/c (15), Z = 4.00, либо в форме фергусонита-β ортотанталата иттербия, карточка 04-015-1861 SPGR I2/a (15), Z = 4.00. При увеличении Ta (при x = 0,3 и менее) в $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ образуется моноклинная разновидность M-фергусонита $YbTaO_4$ (карточка 00-024-1416) с пространственной группой SPGR: P2/a и двумя формульными единицами на ячейку Z = 2.00.

Определены механические характеристики керамических ТР $YbNb_xTa_{x-1}O_4$ (x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1). Наилучшими механическими характеристиками: микротвердостью (H = 8,6 ± 0,8 ГПа), модулем Юнга (E = 218,3 ± 3,8 ГПа) обладает монофазный керамический образец $YbTaO_4$.

Изучены люминесцентные свойства керамических образцов при возбуждении УФ ($\lambda_{возб}$ = 325 нм) и ИК ($\lambda_{возб}$ = 980 нм) частями спектра. В индивидуальных соединениях $YbNbO_4$ и $YbTaO_4$ наблюдаются одиночные широкие полосы люминесценции с максимумами при 393 и 399 нм соответственно. Интенсивность люминесценции $YbTaO_4$ в 4 раза выше, чем $YbNbO_4$.

Продемонстрировано, что в керамиках $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ (x = 1; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1 и 0) проявляются новые спектральные особенности, которые присущи только смешанным керамическим твердым растворам. При x = 0,1–0,7 в спектре наблюдаются две широкие полосы люминесценции в областях 360–470 и 470–600 нм. Смещение положения полос люминесценции обусловлено чувствительностью данной полосы излучения к изоморфным замещениям Nb/Ta в структуре керамики $YbNb_xTa_{1-x}O_4$. Небольшое содержание Nb (x = 0,1) в матрице ортотанталата иттербия приводит к значительному росту интенсивности фотолюминесценции (на 75 %) относительно индивидуальной керамики $YbTaO_4$.

Показано, что ТР $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ обладают up-конверсионной люминесценцией: при возбуждении $\lambda_{возб}$ = 980 нм в спектре смешанных ортониобатов-ортотанталатов иттербия наблюдается широкая полоса люминесценции в области (~870 нм), связанная с основным переходом $^2F_{5/2}\rightarrow{}^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+}. При этом появление малоинтенсивных линий в спектре обусловлены излучательными переходами редкоземельных элементов группы лантаноидов, которые могут присутствовать в виде неконтролируемых количеств в исследуемых образцах $YbNb_xTa_{1-x}O_4$ (x = 1; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1 и 0). Вследствие высокой чувствительности люминесцентного анализа [16] к небольшим количествам химических элементов с незаполненными d- и f-орбиталями, такие элементы могут служить маркерами для отработки технологии синтеза люминесцентных составов.

Список источников

1. Zhang F. General Introduction to Upconversion Luminescence Materials // Nanostructure Science and Technology. 2015. Springer, Berlin, Heidelberg. P. 1–20.
2. Mader H. S., Kele P., Saleh S. M., Wolfbeis O. S. Upconverting luminescent nanoparticles for use in bioconjugation and bioimaging // Curr Opin Chem Biol. 2010. Vol.14, iss. 5. P. 582–96.
3. Mikhalyova E. A., Pavlishchuk V. V. Modern Approaches to the Tuning of the Lanthanide $^{(3+)}$ Coordination Compound Luminescent Characteristics: A Review // Theor Exp Chem. 2019. 201955. P. 293–315.
4. Wang R., Zhang F.: NIR luminescent nanomaterials for biomedical imaging // J. Mater. Chem. B. 2014. Vol. 2. P. 2422–2443.
5. Wu F., Wu P., Zhou Y., Chong X., Fen J. The thermo-mechanical properties and ferroelastic phase transition of $RENbO_4$ (RE = Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb) ceramic // J Am Ceram Soc. 2020. Vol. 103. P. 2727–2740.

6. Popovici E. J., Imre-Lucaci F., Muresan L., Stefan M., Bica E., Grecu R., Indrea E. Spectral investigations on niobium and rare earth activated yttrium tantalate powders // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2008. Vol. 10, iss. 9. P. 2334–2337.
7. Voloshyna O., Boiaryntseva I., Spassky D., Sidletskiy O. Luminescence properties of the yttrium and gadolinium tantalo-niobates // Solid State Phenomena. 2015. Vol. 230. P. 172–177.
8. Blasse G., Bril A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure. *J. Luminescence*. 1970. Vol. 3. P. 109–131.
9. Wang X., Li X., Zhang Y., Chen B. Optical transition and near-infrared upconversion luminescence properties of $YNbO_4:Er^{3+}$, Tb^{3+} phosphors // J. of Luminescence. 2023. Vol. 263. P. 120055(1-9).
10. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra // Coordination Chemistry Reviews. 2015. Vol. 295. P. 1–45.
11. Singh A. K., Singh S. K., Gupta B. K., Prakash R., Rai S. B. Probing a highly efficient dual mode: down-upconversion luminescence and temperature sensing performance of rare-earth oxide phosphors // Dalton Transactions. 2013. Vol. 42. P. 1065–1072.

References

1. Zhang F. General Introduction to Upconversion Luminescence Materials. *Nanostructure Science and Technology*, 2015, Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1–20.
2. Mader H. S., Kele P., Saleh S. M., Wolfbeis O. S. Upconverting luminescent nanoparticles for use in bioconjugation and bioimaging. *Curr Opin Chem Biol.*, 2010, vol. 14, iss. 5, pp. 582–96.
3. Mikhalyova E. A., Pavlishchuk V. V. Modern Approaches to the Tuning of the Lanthanide (3+) Coordination Compound Luminescent Characteristics: A Review. *Theor Exp Chem*, 2019, 201955, pp. 293–315.
4. Wang R., Zhang F.: NIR luminescent nanomaterials for biomedical imaging. *J. Mater. Chem. B*, 2014, vol. 2, pp. 2422–2443.
5. Wu F., Wu P., Zhou Y., Chong X., Fen J. The thermo-mechanical properties and ferroelastic phase transition of RENbO4 (RE = Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb) ceramics. *J Am Ceram Soc*., 2020, vol. 103, pp. 2727–2740.
6. Popovici E. J., Imre-Lucaci F., Muresan L., Stefan M., Bica E., Grecu R., Indrea E. Spectral investigations on niobium and rare earth activated yttrium tantalate powders. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2008, vol. 10, iss. 9, pp. 2334–2337.
7. Voloshyna O., Boiaryntseva I., Spassky D., Sidletskiy O. Luminescence properties of the yttrium and gadolinium tantalo-niobates. *Solid State Phenomena*, 2015, vol. 230, pp. 172–177.
8. Blasse G., Bril A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure. *J. Luminescence*, 1970, vol. 3, pp. 109–131.
9. Wang X., Li X., Zhang Y., Chen B. Optical transition and near-infrared upconversion luminescence properties of $YNbO_4:Er^{3+}$, Tb^{3+} phosphors. *J. of Luminescence*, 2023, vol. 263, p. 120055(1-9).
10. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, vol. 295, pp. 1–45.
11. Singh A. K., Singh S. K., Gupta B. K., Prakash R., Rai S. B. Probing a highly efficient dual mode: down-upconversion luminescence and temperature sensing performance of rare-earth oxide phosphors. *Dalton Transactions*, 2013, vol. 42, pp. 1065–1072.

Информация об авторах

М. В. Смирнов — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;
О. Б. Щербина — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
С. М. Маслобоева — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
Е. В. Зеленина — кандидат технических наук, доцент кафедры ТОМ СПбГТИ(ТУ);
М. Н. Палатников — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

M. V. Smirnov — PhD (Physics & Mathematics), Researcher;
O. B. Shcherbina — PhD (Engineering), Leading Researcher;
S. M. Masloboeva — PhD (Engineering), Leading Researcher;
E. V. Zelenina — PhD (Engineering), Assistant Professor in Material science department of Saint Petersburg State Institute of Technology;
M. N. Palatnikov — DSc (Engineering), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 20.05.2025; одобрена после рецензирования 10.06.2025; принята к публикации 24.06.2022.
The article was submitted 20.05.2022; approved after reviewing 10.06.2022; accepted for publication 24.06.2025.

Научная статья
УДК 541.145:546.824.31
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.022

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Сергей Александрович Сафарян[1], Максим Леонидович Беликов[2]
[1, 2]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]s.safarian@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-0838-9909
[2]m.belikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-5585-0537

Аннотация

Приведены результаты изучения физико-химических и фотокаталитических свойств композитов на основе TiO_2, модифицированного V, прокаленных при температуре 400–800 °C. Показано, что при модифицировании диоксида титана ванадием до 5 мас. % получены наноразмерные порошки (≤74 нм) с развитой удельной поверхностью, сохраняющие нанодисперсность до 600 °C включительно. Полученные фотокатализаторы характеризуются высокой фотокаталитической активностью (ФКА) в процессе деструкции метиленового синего при облучении видимым светом с длиной волны (λ) ≥ 400 нм. Максимальная ФКА характерна для образца 600-V-5.

Ключевые слова:

диоксид титана, фотокаталитическая активность, ванадий, модифицирование

Для цитирования:

Сафарян С. А., Беликов М. Л. Фотокаталитические материалы на основе диоксида титана и ванадия // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 134–138. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.022.

Original article

PHOTOCATALYTIC MATERIALS BASED ON TITANIUM DIOXIDE AND VANADIUM

Sergey A. Safaryan[1], Maxim L. Belikov[2]
[1, 2]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[1]s.safarian@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-0838-9909
[2]m.belikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-5585-0537

Abstract

The paper presents the results of the study of physicochemical and photocatalytic properties of the composites based on vanadium-modified TiO_2 calcined at the temperature of 400–800 °C. It has been shown that modifying titanium dioxide with vanadium at levels up to 5 wt% yields nanosized powders (≤74 nm) with a large specific surface area. These powders retain their nanodispersity up to and including 600°C. The photocatalysts obtained are characterized by the high photocatalytic activity (PCA) in the process of methylene blue degradation when irradiated with visible light with a wavelength (λ) ≥ 400 nm. The maximum PCA is characteristic of the sample 600-V-5.

Keywords:

titanium dioxide, photocatalytic activity, vanadium, modification

For citation:

Safaryan S. A., Belikov M. L. Photocatalytic materials based on titanium dioxide and vanadium // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 134–138. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.022.

Введение

Модифицирование диоксида титана различными иновалентными катионами играет важную роль в увеличении его фотокаталитической активности. Среди исследованных авторами данной работы модифицирующих добавок [1–7] наибольшее увеличение ФКА TiO_2 достигается при введении в его структуру катионов W [5].

Интерес исследователей представляет модифицирование диоксида титана ионами ванадия (V). В работах [8–10] авторами были синтезированы композиты TiO_2-V золь-гель методом и изучены

их фотокаталитические свойства по отношению к метиленовому синему [8; 9] и отходам сахарной промышленности [10]. Показана более высокая ФКА V-модифицированных образцов по сравнению с чистым диоксидом титана.

Целью данной работы является синтез фотокаталитически активных материалов на основе TiO_2, модифицированного V, и изучение их физико-химических и фотокаталитических свойств.

Материалы и методы

Фотокаталитически активные композиты получали в процессе совместного щелочного гидролиза сульфата титанила ($TiOSO_4 \cdot H_2O$) и метаванадата аммония (NH_4VO_3) в аммиачной воде аналогично методике, описанной в работе [3]. Титанилсульфат предварительно получали путем спекания технического диоксида титана с серной кислотой и последующего выщелачивания сульфата водой согласно методике, приведенной в работе [11]. Полученные порошки TiO_2, модифицированного V, высушивали при 80 °C, затем прокаливали в течение 1 ч при 400, 600 и 800 °C. Изучали их удельную поверхность (метод БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота, FlowSorb II 2300; TriStar 3020 V1.03) и фазовый состав (рентгенофазовый анализ, дифрактометр XRD-6000, Shimadzu).

Фотокаталитические свойства полученных материалов оценивали на спектрофотометре СФ-56 по обесцвечиванию органического красителя метиленового синего после 2 ч фотокаталитического процесса согласно методике, описанной в работе [6]. Расчет проводили по формуле (1):

$$E = \frac{C_н - C_к}{C_н} \cdot 100\ \%, \quad (1)$$

где E — ФКА, %; $C_н$ — исходная концентрация красителя, мг/л; $C_к$ — конечная концентрация красителя, мг/л.

Маркировка образцов (например, 400-V-5) включает сведения о температуре термообработке (400 °C), модифицирующем элементе (V) и содержании его в образце (5 мас. %).

Результаты

Исследования фазового состава синтезированных образцов (таблица) показали, что достаточной температурой термообработки для кристаллизации анатаза является 400 °C, в то время как при 600 °C практически во всем диапазоне модифицирования (2,5–20 мас. % V) наблюдается начало образования фазы рутила с одновременным обособлением оксида ванадия (V) для образцов, содержащих 10 и 20 мас. % ванадия, при этом фаза анатаза сохраняется. Для всех модифицированных ванадием образцов практически полный переход в фазу со структурой рутила происходит при температуре 800 °C, однако в образце 800-V-20 все еще фиксируется 8 % V_2O_5. Это связано с неполным испарением оксида ванадия при высокотемпературной обработке, которая начинается, согласно данным работы [12], при температуре 697 °C. Во всех случаях после термообработки образцов может иметь место изоструктурное замещение части атомов титана на ванадий (в случае анатазной модификации — $Ti_{0,9}V_{0,1}O_2$, в случае рутильной — $Ti_{0,5}V_{0,5}O_2$).

Фазовый состав и физико-химические свойства TiO_2 и его V-модифицированных образцов

Образец	Фаза, %	TiO_2, %	V^{5+}, %	SO_4^{2-}, %	$S_{уд}$, м^2/г	d, нм
1	2	3	4	5	6	7
400-TiO_2	ам + а	85,5	—	0,009	250,3	6,1
600-TiO_2	а	92,1	—	0,009	51,1	30,1
800-TiO_2	а		—	—	18,0	85,6
900-TiO_2	а + р, 33 + 67	—	—	—	—	—
400-V-2,5	а	78,4	2,3	—	174,0	8,8
600-V-2,5	а	88,3	2,4	—	22,0	69,8
800-V-2,5	р + б, 94 + 6	—	—	—	3,0	479,7
400-V-5	ам + а	81,7	5,0	—	177,3	8,7
600-V-5	а + р, 88 + 12	87,3	5,6	—	20,9	73,6
800-V-5	р	—	—	—	0,6	2 367,6
400-V-10	а	76,8	9,7	—	124,9	12,3

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7
600-V-10	а + р + в, 63 + 24 + 13	85,2	10,4	—	6,9	222,0
800-V-10	р	78,9	—	—	0,5	2 702,8
400-V-20	а + ам	77,2	15,8	—	74,6	20,6
600-V-20	а + р + в, 68 + 21 + 11	77,8	15,9	—	6,1	253,1
800-V-20	р + в + а, 90 + 8 + 2	—	—	—	0,07	19 013,9

Примечание. ам — аморфная; а — анатаз; р — рутил; б — брукит; в — оксид ванадия (V); прочерк — не определяли.

Стоит отметить, что немодифицированный диоксид титана при температуре 800 °С сохраняет структуру анатаза, образования других фаз не происходит вплоть до 900 °С (см. табл.). Это может быть связано со стабилизирующим действием серы, которая остается после гидролиза сульфата титанила в гидратированном оксогидроксиде титана в виде сульфотитановой кислоты $HOTiO\text{-}OSO_2OH$ [13]. Модифицирование диоксида титана ванадием позволяет нивелировать данный эффект, поскольку ранее было показано [14], что ванадий при встраивании в структуру диоксида титана приводит к смещению температуры фазообразования в более низкотемпературную область.

Была изучена удельная поверхность образцов (рис. 1). При увеличении температуры термообработки порошков их удельная поверхность уменьшается, что связано с дегидратацией продуктов гидролиза, кристаллизацией фаз анатаза, рутила и V-содержащих форм. Данная закономерность наблюдается во всем диапазоне модифицирования TiO_2 ванадием.

При изучении фотокаталитических свойств образцов по отношению к метиленовому синему (рис. 2) было выявлено, что наибольшей ФКА (91 %) обладает образец, содержащий 5 мас. % V и прокаленный при 600 °С.

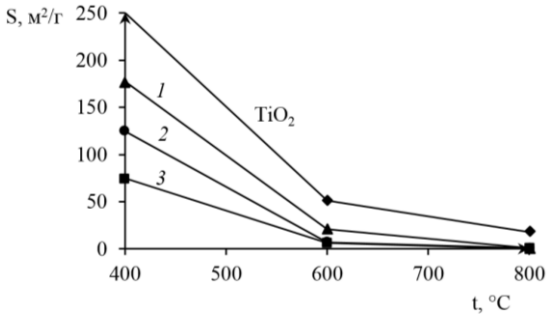


Рис. 1. Зависимости удельной поверхности (S, м^2/г) синтезированных композитов от температуры термообработки и степени модифицирования V, мас. %: *1* — 5; *2* — 10; *3* — 20

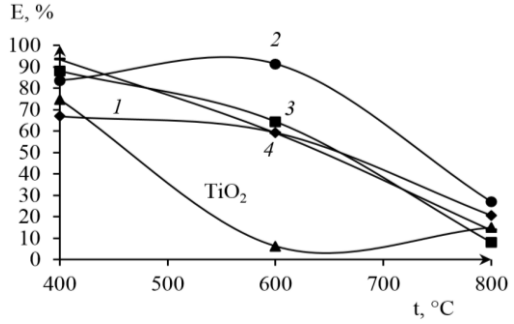


Рис. 2. Зависимости ФКА (E, %) фотокатализаторов от температуры термообработки при содержании V в диоксиде титана, мас. %: *1* — 2,5; *2* — 5; *3* — 10; *4* — 20

Высокие значения ФКА по отношению к метиленовому синему, наблюдаемые для всех образцов, прокаленных при 400 °С, связаны с высоким процентом некристаллической аморфной фазы и, по мнению авторов, не имеют отношения к фотокатализу. Авторы полагают, что фотокатализаторами корректно считать материалы с четко сформированной кристаллической структурой, сохраняющейся в процессе фотокатализа. Образцы 600-V-10 и 600-V-20 также проявляют высокую ФКА по отношению к метиленовому синему, хотя и не столь существенную в сравнении с образцом 600-V-5, при этом значения ФКА мало зависят от величины удельной поверхности исследуемых материалов (см. рис. 1). Значения ФКА образцов 600-V-10 и 600-V-20 снижаются относительно ФКА образца 600-V-5 в связи с образованием значительного количества рутила и началом обособления отдельной фазы оксида ванадия (V) (см. табл.).

Стоит отметить, что при каждой температуре термообработки фотокаталитические свойства образцов TiO_2, модифицированного V, оказываются предпочтительнее свойств чистого диоксида титана, а также коммерческого фотокатализатора марки P25 фирмы Degussa (Германия).

Выводы

Наилучшие фотокаталитические свойства в реакции деструкции метиленового синего характерны для диоксида титана, модифицированного 5 мас. % V, прокаленного при 600 °C. Данный образец обладает смесью фаз со структурой анатаза (88 %) и рутила (12 %), а ванадий, введенный в качестве модификатора, распределен в виде замещающей примеси ($Ti_{1-x}V_xO_2$). Все синтезированные V-модифицированные материалы на основе TiO_2 проявляют высокую ФКА в процессе разложения метиленового синего, превышающую активность фотокатализатора P25 фирмы Degussa и немодифицированного TiO_2 схожего генезиса.

Список источников

1. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Структура и морфология порошков диоксида титана, модифицированного железом // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 11. С. 1323–1332.
2. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Синтез и физико-химические свойства фотокаталитических оксидных композитов на основе титана (IV) и кобальта (II) // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 2. С. 187–196.
3. Седнева Т. А., Беликов М. Л., Локшин Э. П. Синтез и фотокаталитические свойства наноматериалов на основе титана (IV) и цинка (II) // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 12. С. 1343–1352.
4. Беликов М. Л., Седнева Т. А., Локшин Э. П. Синтез, свойства и фотокаталитическая активность в видимом свете нестехиометрических оксидных композитов на основе диоксида титана // Неорганические материалы. 2020. Т. 56, № 6. С. 762–773.
5. Беликов М. Л., Седнева Т. А., Локшин Э. П. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного вольфрамом // Неорганические материалы. 2021. Т. 47, № 2. С. 154–162.
6. Беликов М. Л., Сафарян С. А. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного молибденом // Неорганические материалы. 2022. Т. 58, № 7. С. 742–749.
7. Беликов М. Л., Сафарян С. А., Корнейкова П. А. Синтез оксидных композитов титана и марганца, исследование их физико-химических и фотокаталитических свойств // Неорганические материалы. 2023. Т. 59, № 2. С. 150–161.
8. Bettinelli M., Dallacasa V., Falcomer D., Fornasiero P., Gombac V., Montini T., Romano L., Speghini A. Photocatalytic activity of TiO_2 doped with boron and vanadium // Journal of Hazardous Materials. 2007. Vol. 146, No. 3. P. 529–534.
9. Khan H., Berk D. Sol–gel synthesized vanadium doped TiO_2 photocatalyst: physicochemical properties and visible light photocatalytic studies // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2013. Vol. 68. P. 180–192.
10. Takle S. P., Naik S. D., Khore S. K., Ohwal S. A., Bhujbal N. M., Landge S. L., Kale B. B., Sonawane R. S. Photodegradation of spent wash, a sugar industry waste, using vanadium-doped TiO_2 nanoparticles // RSC Advances. 2018. Vol. 8. P. 20394–20405.
11. Локшин Э. П., Седнева Т. А., Тихомирова И. А. Получение титаносодержащих сернокислых растворов // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77, № 7. С. 1057–1065.
12. Казенас К. Е., Цветков Ю. В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
13. Горощенко Я. Г. Химия титана. Киев: Наукова думка, 1970. 415 с.
14. Lin W.-C., Lin Y.-J. Effect of Vanadium(IV)-doping on the Visible Light-induced Catalytic Activity of Titanium Dioxide Catalysts for Methylene Blue Degradation // Environ. Eng. Sci. 2012. Vol. 29, No. 6. P. 447–452.

References

1. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Struktura i morfologiya poroshkov dioksida titana, modificirovannogo zhelezom [Structure and morphology of iron-modified titanium dioxide powders]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2011, Vol. 47, No. 11, pp. 1323–1332. (In Russ.).
2. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Sintez i fiziko-khimicheskie svojstva fotokataliticheskih oksidnyh kompozitov na osnove titana(IV) i kobal'ta(II) [Synthesis and physicochemical properties of photocatalytic oxide composites based on titanium(IV) and cobalt(II)]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, Vol. 52, No. 2, pp. 187–196. (In Russ.).

3. Sedneva T. A., Belikov M. L., Lokshin E. P. Sintez i fotokataliticheskie svojstva nanomaterialov na osnove titana (IV) i cinka (II) [Synthesis and photocatalytic properties of nanomaterials based on titanium (IV) and zinc (II)]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, Vol. 52, No. 12, pp. 1343–1352. (In Russ.).
4. Belikov M. L., Sedneva T. A., Lokshin E. P. Sintez, svojstva i fotokataliticheskaya aktivnost' v vidimom svete nestekhiometricheskih oksidnyh kompozitov na osnove dioksida titana [Synthesis, properties and photocatalytic activity in visible light of non-stoichiometric oxide composites based on titanium dioxide]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2020, Vol. 56, No. 6, pp. 762–773. (In Russ.).
5. Belikov M. L., Sedneva T. A., Lokshin E. P. Adsorbcionnye i fotokataliticheskie svojstva dioksida titana, modificirovannogo vol'framom [Adsorptive and photocatalytic properties of titanium dioxide modified with tungsten]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2021, Vol. 47, No. 2, pp. 154–162. (In Russ.).
6. Belikov M. L., Safaryan S. A. Adsorbcionnye i fotokataliticheskie svojstva dioksida titana, modificirovannogo molibdenom [Adsorptive and photocatalytic properties of titanium dioxide modified with molybdenum]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2022, Vol. 58, No. 7, pp. 742–749. (In Russ.).
7. Belikov M. L., Safaryan S. A., Korneikova P. A. Sintez oksidnych kompozitov titana i margantsa, issledovanie ikh fiziko-khimicheskikh i fotokataliticheskikh svoistv [Synthesis of titanium oxide/manganese oxide composites and their physicochemical and photocatalytic properties]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2023, Vol. 59, No. 2, pp. 150–161. (In Russ.).
8. Bettinelli M., Dallacasa V., Falcomer D., Fornasiero P., Gombac V., Montini T., Romano L., Speghini A. Photocatalytic activity of TiO_2 doped with boron and vanadium. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, Vol. 146, No. 3, pp. 529–534.
9. Khan H., Berk D. Sol–gel synthesized vanadium doped TiO_2 photocatalyst: physicochemical properties and visible light photocatalytic studies. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, Vol. 68, pp. 180–192.
10. Takle S. P., Naik S. D., Khore S. K., Ohwal S. A., Bhujbal N. M., Landge S. L., Kale B. B., Sonawane R. S. Photodegradation of spent wash, a sugar industry waste, using vanadium-doped TiO_2 nanoparticles. *RSC Advances*, 2018, Vol. 8, pp. 20394–20405.
11. Lokshin E. P., Sedneva T. A., Tikhomirova I. A. Poluchenie titanosoderzhashchikh sernokislykh rastvorov [Preparation of titanium-containing sulfuric acid solutions]. *Zhurnal prikladnoi khimii* [Russian journal of applied chemistry], 2004, Vol. 77, No. 7, pp. 1057–1065. (In Russ.).
12. Kazenas K. E., Tsvetkov Y. V. *Isparenie oksidov* [Evaporation of Oxides]. Moscow, Nauka, 1997, 543 p. (In Russ.).
13. Goroshchenko Y. G. *Khimiya titana* [Chemistry of Titanium]. Kiyev, Naukova dumka, 1970, 415 p.
14. Lin W.-C., Lin Y.-J. Effect of vanadium(IV)-doping on the visible light-induced catalytic activity of titanium dioxide catalysts for methylene blue degradation. *Environ. Eng. Sci*, 2012, Vol. 29, No. 6, pp. 447–452.

Информация об авторах

С. А. Сафарян — аспирант, инженер-исследователь;
М. Л. Беликов — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

S. A. Safaryan — Postgraduate Student, Research Engineer;
M. L. Belikov — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 22.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 139–144.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 139–144.

Научная статья
УДК 546.883+616-006.04
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.023

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА NASICON СО СТРУКТУРОЙ $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$

Дина Николаевна Грищенко[1], Михаил Азарьевич Медков[2]
[1, 2]Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия
[1]grishchenko@ich.dvo.ru, http://orcid.org/0000-0003-4508-2946
[2]medkov@ich.dvo.ru, http://orcid.org/0000-0002-9417-0312

Аннотация

В настоящем исследовании для синтеза силикофосфата циркония и натрия со структурой $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ использовали пиролиз органических растворов в расплаве канифоли. Изучен фазовый состав и характеристики полученных материалов. Определены оптимальные концентрации компонентов прекурсора для получения состава $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ без кристаллических примесных фаз. Установлено, что снижение концентрации циркония в пределах 20 мол. % позволяет увеличить объемную и зернограничную проводимости керамики. Превышение этого значения снижает оба показателя удельной проводимости. Показано, что отсутствие примесных кристаллических фаз, соответствие основной проводящей фазы параметрам кристаллической решетки состава $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, а также наличие небольшого количества аморфной фазы на границах зерен обеспечивают наилучшую проводимость материала.

Ключевые слова:

NASICON, пиролиз органических растворов, Zr-дефицитный прекурсор

Благодарности:

исследования удельной проводимости образцов проведены А. Б. Подгорбунским в Институте химии ДВО РАН. Выражаем благодарность за сотрудничество.

Финансирование:

государственное задание ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема FWFN(0205)-2023-0003.

Для цитирования:

Грищенко Д. Н., Медков М. А. Влияние условий синтеза на фазовый состав и свойства NASICON со структурой $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 139–144. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.023.

Original article

INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF NASICON WITH THE STRUCTURE $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$

Dina N. Grishchenko[1], Mikhail A. Medkov[2]
[1, 2]Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia
[1]grishchenko@ich.dvo.ru, http://orcid.org/0000-0003-4508-2946
[2]medkov@ich.dvo.ru, http://orcid.org/0000-0002-9417-0312

Abstract

In this study, pyrolysis of organic solutions in molten rosin was used to synthesize zirconium sodium silico-phosphate with the structure $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$. The phase composition and characteristics of the obtained materials were studied. The optimal concentrations of precursor components were determined to obtain the composition $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ without crystalline impurity phases. It was found that reducing the zirconium concentration to within 20 mol% increases the volume and grain boundary conductivity of the ceramics. Exceeding this value reduces both specific conductivity indicators. It was shown that the absence of impurity crystalline phases, the correspondence of the main conducting phase to the parameters of the crystal lattice of the $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ composition, as well as the presence of a small amount of amorphous phase at the grain boundaries provide the best conductivity of the material.

Keywords:

NASICON, pyrolysis of organic solutions, Zr-deficient precursor

Acknowledgments:

The specific conductivity of the samples was studied by A. B. Podgorbunsky at the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences. We express our gratitude for the cooperation.

Funding:
State assignment of the Federal State Budgetary Institution Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, topic FWFN(0205)-2023-0003.
For citation:
Grishchenko D. N., Medkov M. A. Influence of synthesis conditions on the phase composition and properties of NASICON with the structure $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 139–144. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.023.

Введение

Силикофосфаты циркония и натрия, известные как NASICON, представляют собой класс материалов с перспективными физико-химическими свойствами, которые обладают хорошей ионной проводимостью и стабильностью в широком диапазоне температур [1; 2]. Эти материалы находят широкое применение в различных областях, чаще всего в технологиях хранения энергии [3]. Синтез материалов NASICON осуществляется различными методами, но основными принято считать твердофазный [4–6] и золь-гель [7; 8]. Твердофазный метод получения NASICON предполагает тщательное смешивание исходных твердых компонентов в необходимых соотношениях с последующим спеканием при высоких температурах (обычно более 1200 °C). Как правило, время синтеза материала составляет 1–3 дня. Золь-гель метод получения NASICON основан на процессах гидролиза и поликонденсации прекурсоров, которые приводят к формированию золя (коллоидного раствора), затем геля, который подвергается термообработке (обычно около 1000 °C) для кристаллизации материала. Время синтеза материала золь-гель методом составляет 5–7 дней. Метод оказывает значительное влияние на фазовый состав и структуру получаемых материалов. Например, при твердофазном синтезе из-за недостаточной диффузии могут появиться неоднородности в составе и структуре готового продукта. Золь-гель синтез позволяет получать однородные структуры при более низких температурах, но занимает значительно больше времени. Метод пиролиза органических растворов обладает рядом преимуществ перед двумя основными методами получения керамики. Он позволяет получить материал, однородный по составу, за 8–9 ч при температуре 1000 °C.

Целью работы являлось получение NASICON состава $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ и изучение его характеристик.

Результаты

Процесс получения материала методом пиролиза органических растворов в расплаве канифоли описан в работе [9]. В соответствии с описанием синтезирован образец из прекурсора со стехиометрическим соотношением компонентов. Дифрактограмма образца представлена на рис. 1, *а*. Основные дифракционные максимумы принадлежат фазе NASICON. Материал содержит примесные фазы: моноклинную и тетрагональную модификации ZrO_2, а также паракелдышит ($Na_2ZrSi_2O_7$). Микрофотография (рис. 1, *б*) свидетельствует о получении образца с однородным составом и средним размером зерна 0,3 мкм. Границы зерен плохо спечены, между зернами наблюдаются поры.

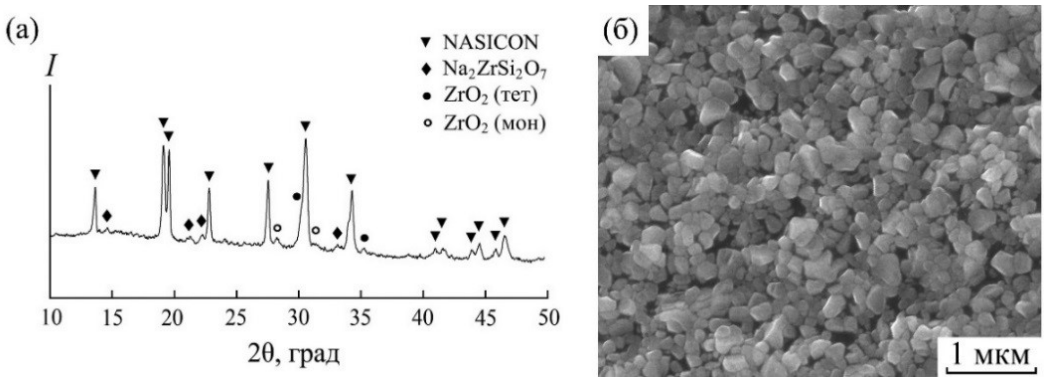


Рис. 1. Дифрактограмма (*а*) и микрофотография (*б*) образца, полученного в соответствии с соотношением компонентов состава $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$

Общая проводимость материала зависит от переноса заряда внутри кристаллических зерен, по границам зерен, через поры, примеси или другие дефекты. В керамических материалах типа NASICON проводимость границ зерен ниже, чем проводимость самих зерен. Это связано с особенностями микроструктуры материала и механизмами переноса ионов натрия в нем. Границы зерен представляют собой области с нарушенной кристаллической структурой, где концентрация дефектов значительно выше, чем в объеме зерна. Примесные фазы создают изолирующие области, блокирующие диффузию Na^+, и увеличивают сопротивление на границах зерен. Миграция ионов Na^+ через упорядоченную решетку является более эффективной, чем через неупорядоченные границы. Это означает, что границы зерен являются основным ограничивающим фактором для общей проводимости материала. К тому же присутствие моноклинной фазы ZrO_2 приводит к трещинообразованию в керамике. Причиной этого служит переход ZrO_2(мон) → ZrO_2(тет), сопровождающийся объемными изменениями решетки, что вызывает механические напряжения. Чтобы минимизировать общее сопротивление материала необходимо получить керамику без примесных фаз.

Формирование паракелдышита вызвано потерей фосфат-ионов в результате термической обработки прекурсора. Согласно работе [10], для компенсации летучего компонента нужны не менее 10 мол. % трибутилфосфата сверх стехиометрии. Дифрактограмма образца, в котором проведена компенсация фосфат-ионов в прекурсоре, представлена на рис. 2, *1*. Как видно из рисунка, компенсация позволяет не только удалить паракелдышит, но и ZrO_2(мон) из состава продукта. Однако ZrO_2(тет) остается в составе керамики в качестве примесной фазы.

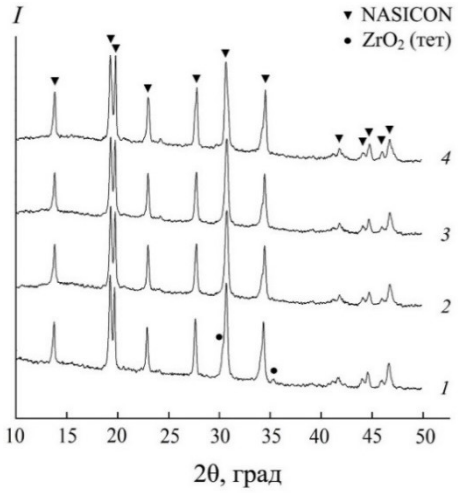


Рис. 2. Дифрактограммы исследуемых образцов

Присутствие примесной фазы в составе продукта синтеза является причиной отклонения от стехиометрии и влияет на состав образующейся фазы NASICON. Подтверждением этого служат результаты расчета параметров элементарной ячейки полученного образца (табл. 1, № 1). Согласно расчетам, параметры не соответствуют составу $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, решетка которого имеет следующие размеры: a =15,6513 Å, b =9,055 Å, c =9,2198 Å, β =123,742° (PDF 01-084-1200). Согласно [11], среди силикофосфатов циркония и натрия линейки $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) состав $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ обладает максимальной ионной проводимостью. Ключевые особенности комплекса в оптимальном балансе между концентрацией подвижных ионов Na^+ и стабильностью структуры. Моноклинная сингония с пространственной группой C2/c образует трехмерные каналы для быстрого перемещения Na^+. Таким образом, получение кристаллической структуры, максимально соответствующей указанному составу, может способствовать увеличению объемной ионной проводимости. Предотвратить формирование ZrO_2(тет) можно, снизив процентное содержание циркония в составе прекурсора, что увеличивает относительное содержание трех компонентов: натрия, кремния

и фосфора. В табл. 1 представлены несколько вариантов изменения составов исходной смеси (№ 2–4), при которых, согласно дифрактограммам (см. рис. 2, *2–4*), отсутствует примесная фаза ZrO_2(тет), а параметры больше соответствуют комплексу $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$.

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек кристаллических решеток исследуемых образцов

№ образца	Состав прекурсора Na:Zr:Si:P, мол.	Параметры элементарной ячейки			
		a, Å	*b*, Å	*c*, Å	*β*, °
1	3:2:2:1.1	15.6471(9)	9.0722(7)	9.2242(5)	124.052(4)
2	3:1.6:2:1.1	15.6658(8)	9.0649(6)	9.2197(5)	123.995(3)
3	3:1.33:2:1.15	15.6653(8)	9.0618(6)	9.2195(5)	124.011(3)
4	3:1.9:1.9:1.14	15.6590(10)	9.0558(6)	9.2226(5)	123.819(4)

Анализ данных растровой электронной микроскопии (рис. 3) свидетельствует о формировании стеклофазы на границах зерен исследуемых образцов. Эта стеклофаза позволяет спекаться материалу без прессования. Ионная проводимость твердотельных образцов исследована методом электрохимической импедансной спектроскопии при комнатной температуре по двухэлектродной схеме с применением блокирующих серебряных электродов. Результаты исследований представлены в табл. 2.

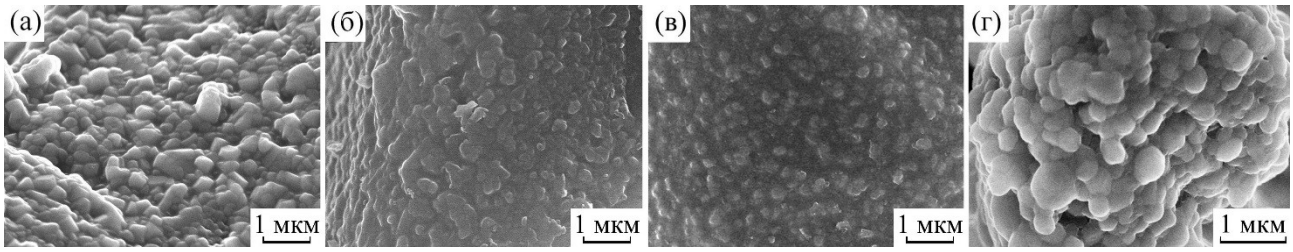


Рис. 3. Микрофотографии исследуемых образцов:
а — № 1; *б* — № 2; *в* — № 3; *г* — № 4

Таблица 2

Исследования электрической проводимости образцов

№ образца	Состав прекурсора Na:Zr:Si:P, мол.	Удельная электропроводность, См/см		
		$\sigma_з$	$\sigma_{гз}$	$\sigma_{общ}$
1	3:2:2:1,1	$3{,}57 \times 10^{-4}$	$4{,}45 \times 10^{-5}$	$4{,}02 \times 10^{-5}$
2	3:1,6:2:1,1	$4{,}27 \times 10^{-4}$	$4{,}57 \times 10^{-5}$	$3{,}84 \times 10^{-5}$
3	3:1,33:2:1,15	$3{,}99 \times 10^{-4}$	$1{,}94 \times 10^{-6}$	$1{,}62 \times 10^{-6}$
4	3:1,9:1,9:1,14	$4{,}38 \times 10^{-4}$	$0{,}99 \times 10^{-4}$	$0{,}9 \times 10^{-4}$

Объемная проводимость материала ($\sigma_з$) определяется совершенством кристаллической решетки, концентрацией вакансий Na^+ и геометрией проводящих каналов. Согласно проведенным исследованиям, значения объемной проводимости материалов имеют сопоставимые величины и распределяются в следующем порядке: № 4 > № 2 > № 3 > № 1. Это позволяет сделать вывод о том, что степень соответствия параметров решетки исследуемых составов параметрам эталонного соединения $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ оказывает прямое влияние на уровень объемной ионной проводимости материала. Данное наблюдение подчеркивает значимость структурных факторов в формировании транспортных свойств твердых электролитов.

Значения проводимости границ зерен материала ($\sigma_{гз}$) зависит от микроструктурных, химических и дефектных факторов. Исследования показывают, что значения зернограничной проводимости исследуемых материалов имеют величины, отличающиеся на два порядка, и распределяются в иной последовательности: № 4 > № 2 > № 1 > № 3. Наилучшую зернограничную проводимость имеет образец,

содержащий небольшие количества стеклофазы на границах зерен. Эта стеклофаза заполняет межзеренное пространство и способствует более плотному спеканию материала. Наихудшую зернограничную проводимость имеет образец с наименьшим размером зерна и максимальным количеством стеклофазы в составе материала. Образцы № 2 и № 1 обладают сопоставимыми значениями удельной проводимости границ зерен. Общая проводимость материалов уменьшается в ряду: № 4 > № 1 > № 2 > № 3.

Выводы

Методом пиролиза органических растворов получена керамика NASICON. Установлено, что плохое спекание и наличие фазы ZrO_2 блокируют перенос ионов натрия и ухудшают проводимость. Снизив концентрацию Zr-содержащего компонента в прекурсоре, можно предотвратить формирование примесной фазы ZrO_2 в керамике, тем самым не допустить отклонения от стехиометрии в образующейся фазе NASICON. Аморфные фазы, обогащенные ионами Na^+, способны увеличить проводимость материала за счет более плотного спекания зерен. Избыток стеклофазы негативно отражается на проводящих свойствах керамики. Оптимальными концентрациями компонентов для получения состава $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ можно считать следующие соотношения (мол.) Na:Zr:Si:P = 3:1,9:1,9:1,14.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности метода пиролиза органических растворов, содержащих в качестве исходных компонентов ацетилацетонат циркония, олеат натрия, трибутилфосфат, тетраэтоксисилан, а в качестве растворителей — этиловый спирт и расплав канифоли, для синтеза керамик типа NASICON.

Список источников

1. Ahmad H., Kubra K. T., Butt A., Nisar U., Iftikhar F. J., Ali G. Recent progress, challenges, and perspectives in the development of solid-state electrolytes for sodium batteries // Journal of Power Sources. 2023. V. 581. P. 233518.
2. Wang Y., Song S., Xu C., Hu N., Molenda J., Lu L. Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery–A short review // Nano Mater. Sci. 2019. V. 1, № 2. P. 91–100.
3. Wang L., Yang G., Peng S., Wang J., Yan W., Ramakrishna S. One-dimensional nanomaterials toward electrochemical sodium-ion storage applications via electrospinning // Energy Storage Mater. 2020. V. 25. P. 443–476.
4. Jalalian-Khakshour A., Phillips Ch., Jackson L., et al. Solid-state synthesis of NASICON ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) using nanoparticle precursors for optimisation of ionic conductivity // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 2291–2302.
5. Naqash S., Sebold D., Tietz F., Guillon O. Microstructure–conductivity relationship of $Na_3Zr_2(SiO_4)_2(PO_4)$ ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102, № 3. P. 1057–1070.
6. Yang G., Zhai Y., Yao J., et al. A facile method for the synthesis of a sintering dense nano-grained $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ Na^+-ion solid-state electrolyte // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 4023–4026.
7. Tetsuya K., Miyachi Y., Shimanoe K., Yamazoe N. NASICON thick film-based CO_2 sensor prepared by a sol–gel method // Sens. Actuators, B. 2001. V. 80, № 1. P. 28–32.
8. Kim H. J., Choi J. W., Kim S. D., Yoo K. S. Thick-Film CO_2 Sensors Based on NASICON Synthesized by a Sol-Gel Process // Mater. Sci. Forum. 2007. V. 544–545. P. 925–928.
9. Грищенко Д. Н., Медков М. А. Получение силикофосфатов NASICON состава $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ пиролизом раствора в расплаве // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68, № 8. С. 1042–1049.
10. Grishchenko D. N., Medkov M. A. The Effect of Na, Si, and P on the Phase Composition of Zirconium and Sodium Silicophosphates (NASICON) // Theor. Found. Chem. Eng. 2024. Vol. 58, № 2. P. 261–265.
11. Fergus J.-W. Ion transport in sodium ion conducting solid electrolytes // Solid State Ionics. 2012. V. 227. P. 102–112.

References

1. Ahmad H., Kubra K. T., Butt A., Nisar U., Iftikhar F. J., Ali G. Recent progress, challenges, and perspectives in the development of solid-state electrolytes for sodium batteries. *Journal of Power Sources*, 2023, vol. 581, pp. 233518.
2. Wang Y., Song S., Xu C., Hu N., Molenda J., Lu L. Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery–A short review. *Nano Mater. Sci*., 2019, vol. 1, no. 2, pp. 91–100.
3. Wang L., Yang G., Peng S., Wang J., Yan W., Ramakrishna S. One-dimensional nanomaterials toward electrochemical sodium-ion storage applications via electrospinning. *Energy Storage Mater.*, 2020, vol. 25, pp. 443–476.
4. Jalalian-Khakshour A., Phillips Ch., Jackson L., et al. Solid-state synthesis of NASICON ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) using nanoparticle precursors for optimisation of ionic conductivity. *J. Mater. Sci*., 2020, vol. 55, pp. 2291–2302.

5. Naqash S., Sebold D., Tietz F., Guillon O. Microstructure–conductivity relationship of $Na_3Zr_2(SiO_4)_2(PO_4)$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc*., 2019, vol. 102, no. 3, pp. 1057–1070.
6. Yang G., Zhai Y., Yao J., et al. A facile method for the synthesis of a sintering dense nano-grained $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ Na^+-ion solid-state electrolyte. *Chem. Commun*., 2021, vol. 57, pp. 4023–4026.
7. Tetsuya K., Miyachi Y., Shimanoe K., Yamazoe N. NASICON thick film-based CO_2 sensor prepared by a sol–gel method. *Sens. Actuators, B.*, 2001, vol. 80, no. 1, pp. 28–32.
8. Kim H. J., Choi J. W., Kim S. D., Yoo K. S. Thick-Film CO_2 Sensors Based on NASICON Synthesized by a Sol-Gel Process. *Mater. Sci. Forum*., 2007, vol. 544–545, pp. 925–928.
9. Grishchenko D. N., Medkov M. A. Preparation of NASICON Silico Phosphates of Composition $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ by Pyrolysis of Solution in Melt. *Rus. J. Inorg. Chem*., 2023, vol. 68, no. 8, pp. 972–978.
10. Grishchenko D. N., Medkov M. A. The Effect of Na, Si, and P on the Phase Composition of Zirconium and Sodium Silicophosphates (NASICON). *Theor. Found. Chem. Eng*., 2024, vol. 58, no. 2, pp. 261–265.
11. Fergus J.-W. Ion transport in sodium ion conducting solid electrolytes. *Solid State Ionics*, 2012, vol. 227, pp. 102–112.

Информация об авторах

Д. Н. Грищенко — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
М. А. Медков — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией.

Information about the authors

D. N. Grishchenko — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
M. A. Medkov — DSc (Chemistry), Professor, Head of Laboratory.

Статья поступила в редакцию 29.05.2025; одобрена после рецензирования 19.06.2025; принята к публикации 02.07.2025.
The article was submitted 29.05.2025; approved after reviewing 19.06.2025; accepted for publication 02.07.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 145–149.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 145–149.

Научная статья
УДК 535.37
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.024

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ДОПИРОВАННЫХ β-ДИКЕТОНАТАМИ ДИФТОРИДА БОРА

Алексей Игоревич Щёлоков[1, 2], Матвей Александрович Заводянский[3], Елена Валерьевна Федоренко[4]
[1]Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
[2, 3, 4]Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия
[1]shchelokov.ai@dvfu.ru, Scopus ID: 59367860900
[3]zavodianskii.ma@dvfu.ru, https://orcid.org/0009-0006-2025-1618
[4]elena_fedorenko_71@inbox.ru, https://orcid.org/0000-0002-0398-7846

Аннотация

Получены полимерные пленки на основе различных полимеров, допированные β-дикетонатами дифторида бора с различной длиной π-сопряжения и положением заместителей, и исследованы их спектральные свойства. Определены максимумы поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции, показано сольватохромное поведение красителей в различных полимерах. Для синего красителя обнаружена замедленная флуоресценция, связанная с образованием эксимеров.

Ключевые слова:

люминесценция, β-дикетонаты дифторида бора, куркуминоиды, полимеры, замедленная флуоресценция

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук № FWFN (0205)-2025-0005.

Финансирование:

работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FWFN (0205)-2025-0005).

Для цитирования:

Щёлоков А. И., Заводянский М. А., Федоренко Е. В. Исследование люминесцентных свойств полимерных композиций, допированных β-дикетонатами дифторида бора // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 145–149. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.024.

Original article

INVESTIGATION OF LUMINESCENT PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITIONS DOPED WITH β-DIKETONATES OF BORON DIFLUORIDE

Alexey I. Shchelokov[1, 2], Matvey A. Zavodianskii[3], Elena V. Fedorenko[4]
[1]Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
[2, 3, 4]Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia
[1]shchelokov.ai@dvfu.ru, Scopus ID: 59367860900
[3]zavodianskii.ma@dvfu.ru, https://orcid.org/0009-0006-2025-1618
[4]elena_fedorenko_71@inbox.ru, https://orcid.org/0000-0002-0398-7846

Abstract

Polymer films based on various polymers doped with β-diketonates of boron difluoride with different lengths of the π-conjugation and the position of the substituents were obtained, and their spectral properties were studied. The maxima of absorption, excitation of luminescence and luminescence are determined, and the solvatochromic behavior of dyes in various polymers is shown. Delayed fluorescence associated with the formation of excimers was detected for the blue dye.

Keywords:

luminescence, β-diketonates of boron difluoride, curcuminoids, polymers, delayed fluorescence

Acknowledgments:

The article was supported by the federal budget on the subject of the state assignment of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences No. FWFN (0205)-2025-0005.

Funding:
The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. FWFN (0205)-2025-0005).
For citation:
Shchelokov A. I., Zavodianskii M. A., Fedorenko E. V. Investigation of luminescent properties of polymer compositions doped with β-diketonates of boron difluoride // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 145–149. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.024.

Введение

β-дикетонаты дифторида бора — это класс органических люминофоров, представляющих собой хелаты, в которых в качестве лиганда выступает енольная форма β-дикетона, а в качестве комплексообразователя — катион дифторида бора. Различные подклассы β-дикетонатов дифторида бора, такие как куркуминоиды, обладают высокими квантовыми выходами и биологической совместимостью с организмами [1], что делает их полезными в фотонике и биовизуализации. Включение люминофора в полимерную матрицу способно еще больше увеличить интенсивность люминесценции и повысить фотостабильность [2].

Целью работы является исследование спектральных свойств полимерных композиций, допированных β-дикетонатами дифторида бора, излучающих в красной и синей областях спектра. В качестве полимерных матриц использованы полистирол (ПС), поликарбонат (ПК), полиметилметакрилат (ПММА) и полилактид (ПЛА), различающиеся величиной полярности. Полярность полимерной матрицы оценена по значению диэлектрической проницаемости и изменяется в ряду: ПС (2,6) < ПК (2,8) < ПММА (3,3) < ПЛА (3,95) [3]. В качестве люминофоров использованы куркуминоиды 1 и 2, различающиеся положением метильных групп, и β-дикетонат 3, имеющий более короткое π-сопряжение (рис. 1). Выбор люминофоров обусловлен тем, чтобы исследовать спектральные свойства в крайних областях видимого диапазона.

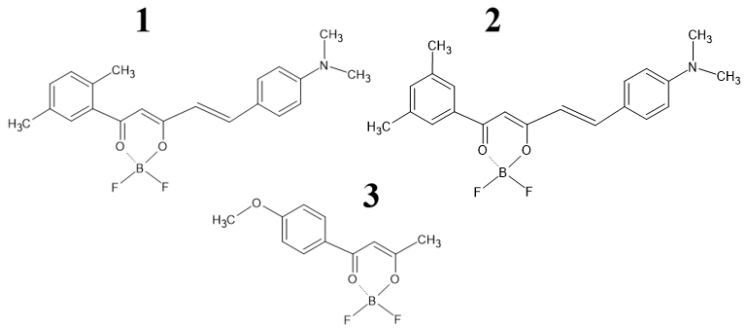


Рис. 1. Структурные формулы куркуминоидов дифторида бора:
1 — 2,2-дифтор-4-(4’-диметиламиностирил)-6-(2',5'-диметилфенил)-1,3,2-диоксаборин;
2 — 2,2-дифтор-4-(4’-диметиламиностирил)-6-(3',5'-диметилфенил)-1,3,2-диоксаборин;
3 — 2,2-дифтор-6-(4'-метоксифенил)-4-метил-1,3,2-диоксаборин

Результаты

Спектральные свойства пленок, допированных 1–3 при различных концентрациях, представлены в таблице. Схожесть структуры куркуминоидов 1 и 2 обуславливает похожие спектральные свойства в различных полимерных матрицах. Наибольшая разница между соответствующими максимумами возбуждения люминесценции и люминесценции для 1 и 2 составляет ±2 нм. Исключение составляют пленки на основе ПММА, что связано с низким квантовым выходом и гипсохромным смещением люминесценции, характерным для данного полимера [4]. Для пленок на основе красителя 3 максимумы люминесценции находятся в области 384–395 нм и приближены к возбуждающему излучению лазера (365 нм). Значительно более короткая длина π-сопряжения обуславливает сильное гипсохромное

смещение люминесценции относительно пленок, допированных 1 и 2. Разница между максимумами люминесценции ПК пленок на основе 2 и 3 составляет 192 нм (таблица). Максимумы поглощения пленок, допированных 1–3, лежат в области 330–360 нм, при этом максимумы приближаются к широким полосам поглощения полимеров.

Для красителей 1 и 2 наиболее длинноволновая люминесценция наблюдается в ПК пленках, хотя полярность этого полимера несколько ниже, чем у ПММА и ПЛА. Пленки на основе ПММА характеризуются значительным гипсохромным сдвигом и слабоинтенсивной люминесценцией, что связано с резким снижением квантового выхода люминофоров в данном полимере. Для ПС и ПЛА пленок люминесценция батохромно смещается при увеличении полярности матрицы. В случае красителя 3 наиболее длинноволновой люминесценцией обладают пленки на основе ПЛА (см. рис. 3). При этом разница между максимумами люминесценции при переходе от ПС к ПК матрице составляет 6 нм. В то же время для пленок, допированных 1 и 2, разница повышается до 24 нм, что говорит об увеличении влияния ВПЗ и большей склонности к сольватохромизму.

Максимумы поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции ПЛК, допированных 1–3, при концентрациях 0,01 и 0,5 %

Матрица	Концентрация, %	$\lambda_{погл}$, нм	$\lambda_{возб}$, нм	$\lambda_{люм}$, нм
Люминофор 1				
ПК	0,01	346	545	581
	0,5	346	567	625
ПС	0,01	345	531	559
	0,5	345	550	579
ПММА	0,01	345	494	469/527
	0,5	345	554	601
ПЛА	0,01	334	542	572
	0,5	334	565	609
Люминофор 2				
ПК	0,01	352	545	583
	0,5	352	567	617
ПС	0,01	351	531	557
	0,5	351	550	581
ПММА	0,01	346	509	550
	0,5	346	557	628
ПЛА	0,01	346	546	570
	0,5	346	564	602
Люминофор 3				
ПК	0,01	354	365	391
	0,5	354	371	401
ПС	0,01	360	362	385
	0,5	360	367	397
ПММА	0,01	355	361	384
	0,5	355	371	400
ПЛА	0,01	343	361	394
	0,5	343	370	397

При повышении концентрации от 0,01 до 0,5 % наблюдается значительное батохромное смещение максимумов люминесценции для всех пленок, что связано с агрегацией молекул красителей [5]. Для люминофоров 1 и 2 средняя разность между максимумами люминесценции пленок при различных концентрациях составляет 43 нм, в то время как для красителя 3 разница составляет всего лишь 10 нм, что может говорить о увеличении копланарности молекул 1 и 2 относительно 3 и, как следствие, более плотной упаковке агрегатов.

Для пленки ПЛА, допированной 3 при концентрации 0,5 %, выявлено послесвечение, связанное с замедленной флуоресценцией. Послесвечение индуцировалось возбуждением локального участка пленки лазером (λ = 405 нм) при комнатной температуре. Пленка обладала длительным визуально наблюдаемым (≈ 6 с) и быстро индуцируемым зеленым послесвечением (λ = 504 нм) (рис. 2). Время жизни послесвечения ПЛА пленки составляет 1,79 сек, кинетика затухания описывается экспоненциальной зависимостью. Послесвечение в пленке связано с образованием возбужденных димеров, чему способствует высокая концентрация люминофора и жесткая структура полимерной матрицы, подавляющей безызлучательный распад и тушение кислородом [6].

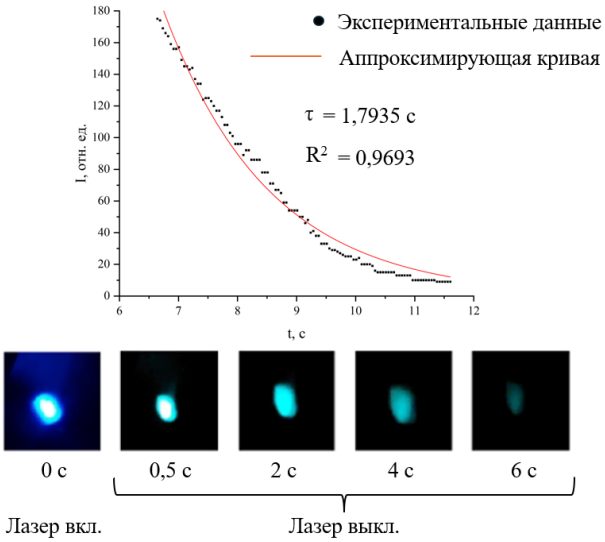


Рис. 2. Кривая затухания послесвечения и фотографии ПЛА-пленки, допированной 3 (концентрация — 0,5 %), под облучением лазера (λ = 405 нм) и после удаления облучения

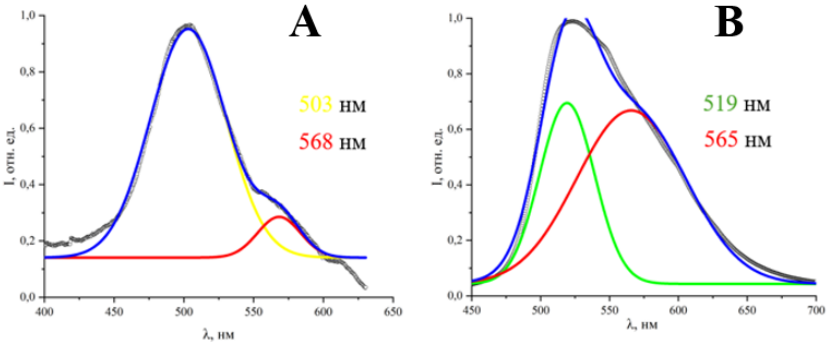


Рис. 3. Спектр замедленной флуоресценции пленки ПЛА, допированной 3, при концентрации 0,5 % (*a*) и спектр люминесценции кристаллов 3 (*b*), разложенные по функциям Гаусса

Для подтверждения эксимерной природы ЗФ в ПЛК было проведено разложение спектра ЗФ ПЛА-пленки на субкомпоненты по функциям Гаусса. Анализ показывает наличие двух центров люминесценции с максимумами 503 и 568 нм (рис. 3, *a*). При этом выделенные субкомпоненты частично схожи с положениями субкомпонент в спектре люминесценции кристаллов люминофора 3, которые также имеют два центра люминесценции (519 и 565 нм) (рис. 3, *b*). Известно, что для кристаллов куркуминоидов характерно образование эксимеров, вызванное плотной упаковкой и плоским строением молекул люминофоров [7]. В пленке ПЛА положение субкомпоненты 568 нм схоже с положением центра люминесценции 565 нм в кристаллах и соответствует эмиссии эксимеров, однако вклад длинноволновой субкомпоненты в пленках достататочно мал, что говорит о малой доле эксимерной люминесценции и обеспечивает гипсохромное смещение максимума ЗФ (504 нм)

относительно люминесценции кристаллов (524 нм). Тем не менее соответствие субкомпонент ЗФ и кристаллов 3 доказывает эксимерную природу ЗФ ПЛА-пленки. При этом наблюдаемое послесвечение можно отнести к ЗФ типа P, возникающей при взаимодействии триплетных молекул красителя.

Выводы

Люминесцентные свойства пленок, допированные 1 и 2 при концентрации 0,01 %, схожи и практически не зависят от положения метильных групп. Максимумы люминесценции меняются при изменении полярности полимерных матриц, при этом для красных люминофоров 1 и 2 сольватохромизм проявляется в большей степени, чем для красителя 3. Повышение концентрации люминофоров от 0,01 до 0,5 % приводит к значительному батохромному смещению люминесценции, что связано с агрегацией красителей. Для ПЛА-пленки, допированной 3, при повышении концентрации люминофора до 0,5 % выявлено наличие эксимерной ЗФ типа P с временем жизни 1,79 с. Эксимерная природа подтверждена сравнительным анализом ЗФ и эмиссии кристаллов красителя.

Список источников

1. Mishra S. et al. Photocytotoxic and cellular metabolism studies of curcuminoid-BF2 nanoaggregates in human carcinoma cells // J Photochem Photobiol A Chem. 2024. Vol. 457. P. 115902.
2. Xing, D. Hou Y., Niu H. Synthesis and fluorescence properties of some difluoroboron β-diketonate complexes and composite containing PMMA // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. Vol. 193. P. 71–77.
3. Никольский, Б. П. Справочник химика. Т/ 1 / Б. П. Никольский. М/: Химия, 1966. 1073 с.
4. Fedorenko E. V. et al. Molecular design of substituted boron difluoride curcuminoids: Tuning luminescence and nonlinear optical properties // J. of Photochemistry. 2024. Vol. 460. P. 116110.
5. Mirochnik A. G. et al. Fluorescent boron difluoride curcuminoides as perspective materials for bio-visualization // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2023. Vol. 291. P. 122319.
6. Ye Z. et al. Near-infrared TADF-type organic afterglow materials // Org Electron. 2024. Vol. 134. P. 107128.
7. Štefane B. et al. Ethynylene-analogues of hemicurcuminoids: Synthesis and ground and excited properties of their boron difluoride complexes // Dyes and Pigments. 2017. Vol. 141. P. 38–47.

References

1. Mishra S. et al. Photocytotoxic and cellular metabolism studies of curcuminoid-BF2 nanoaggregates in human carcinoma cells. *J Photochem Photobiol A Chem*., 2024, Vol. 457, p. 115902.
2. Xing, D. Hou Y., Niu H. Synthesis and fluorescence properties of some difluoroboron β-diketonate complexes and composite containing PMMA. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, Vol. 193, pp. 71–77.
3. Nikol'skij B. P. *Spravochnik himika. Tom 1* [Chemist's Handbook. Volume 1]. Moscow, Himiya, 1966, 1073 p. (In Russ.).
4. Fedorenko E. V. et al. Molecular design of substituted boron difluoride curcuminoids: Tuning luminescence and nonlinear optical properties. *J. of Photochemistry*, 2024, Vol. 460, p. 116110.
5. Mirochnik A. G. et al. Fluorescent boron difluoride curcuminoides as perspective materials for bio-visualization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, Vol. 291, p. 122319.
6. Ye Z. et al. Near-infrared TADF-type organic afterglow materials. *Org Electron*., 2024, Vol. 134, p. 107128.
7. B. Štefane et al. Ethynylene-analogues of hemicurcuminoids: Synthesis and ground and excited properties of their boron difluoride complexes. *Dyes and Pigments*, 2017, Vol. 141, pp. 38–47.

Информация об авторах

А. И. Щёлоков — аспирант;
М. А. Заводянский — аспирант;
Е. В. Федоренко — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

A. I. Shchelokov — Graduate Student;
M. A. Zavodianskii — Graduate Student;
E. V. Fedorenko — DSc (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.05.2025; одобрена после рецензирования 20.06.2025; принята к публикации 11.07.2025.
The article was submitted 30.05.2025; approved after reviewing 20.06.2025; accepted for publication 11.07.2025.

Научная статья
УДК 667.637.2:[678.84 + 678.043]
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.025

ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ С НИЗКИМ ГРЯЗЕУДЕРЖАНИЕМ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ РАДИАЦИОННОЙ ОБСТАНОВКИ

Светлана Викторовна Чуппина
ООО «Градиация», Санкт-Петербург, Россия, tchoup@mail.ru, http://orcid.org/0000-0002-1327-2748

Аннотация

Приведены результаты влияния отверждающего агента полиметил(диметил)силоксисилазана на свойства органосиликатной композиции ОС-51-03 зеленой и покрытия, сформированные из этой композиции. Проведено сравнение свойств покрытий с экспериментальным отвердителем со свойствами покрытий, сформированных методом «горячей сушки», а также в присутствии коммерческих отвердителей АГМ-3, АГМ-9 и МСН-7, по физико-механическим, декоративным, защитным и электроизоляционным показателям, гидрофобности и коэффициентам паропроницаемости. Показано, что использование полиметил(диметил)силоксисилазана в качестве отвердителя более технологично, чем использование продукта МСН-7, позволяет улучшить комплекс свойств органосиликатного покрытия ОС-51-03.

Ключевые слова:

1-аминогексаметилен-6-аминометилентриэтоксисилан, аминопропилтриэтоксисиланы, гидрофобность, жизнеспособность многокомпонентных систем с отвердителем, коэффициенты паропроницаемости, материалы лакокрасочные, органосиликатные покрытия, полиорганосилоксаны, полиметил(диметил)силазан, термостойкость, электроизоляционные свойства

Финансирование:

собственные средства организации.

Для цитирования:

Чуппина С. В. Органосиликатные покрытия с низким грязеудержанием для улучшения радиационной обстановки // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 150–155. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.025.

Original article

ORGANOSILICATE COATINGS WITH LOW DIRT RETENTION TO IMPROVE THE RADIATION ENVIRONMENT

Svetlana V. Chuppina
Gradiation, Saint Petersburg, Russia, tchoup@mail.ru, http://orcid.org/0000-0002-1327-2748

Abstract

The article presents the results of the influence of the curing agent polymethyl(dimethyl)siloxysilazane on the properties of the organosilicate composition OS-51-03 green and the coatings formed from this composition. The properties of the coatings with the experimental hardener are compared with the properties of the coatings formed by the "hot drying" method, as well as in the presence of commercial hardeners AGM-3, AGM-9 and MSN-7, in terms of physical, mechanical, decorative, protective and electrical insulation properties, hydrophobicity and vapor permeability coefficients. It is shown that the use of polymethyl(dimethyl)siloxysilazane as a hardener is more technologically advanced than the use of the MSN-7 product, and allows improving the range of properties of the organosilicate coating OS-51-03.

Keywords:

1-aminohexamethylene-6-aminomethylenetriethoxysilane, aminopropyltriethoxysilanes, hydrophobicity, pot life of multicomponent systems with a hardener, vapor permeability coefficients, paint materials, organosilicate coatings, polyorganosiloxanes, polymethyl(dimethyl)silazane, heat resistance, electrical insulation properties

Funding:

Organization funds.

For citation:

Chuppina S. V. Organosilicate coatings with low dirt retention to improve the radiation environment // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 150–155. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.025.

Введение

Большинство атмосферостойких и специальных органосиликатных (ОС) покрытий (Пк) [1], содержащих в своем составе полиорганосилоксановые (ПОС) связующие, слоистые гидросиликаты,

оксиды и соли металлов, устойчивы к действию излучения; могут быть отнесены к градиентным поверхностно-функциональным материалам, обладают низким грязеудержанием, некоторые из них проявляют способность к дезактивации, отвечают требованиям ГОСТ 51102-97 [2].

Многолетние исследования показали [1–7], что лучшей дезактивируемостью обладают ОСПк на основе немодифицированного полидиметилфенилсилоксана (ПДМФС) со следующей брутто-формулой: $[(CH_3)_2SiO)_{1,0}(C_6H_5SiO_{1,5})_{1,25}]_n$. В этом полимере соотношение диметильных звеньев, ответственных за высокую гидрофобность и низкое грязеудержание, и фенилсесквиоксановых звеньев, отвечающих за стойкость к действию высоких температур, радиации и агрессивных сред, оказалось оптимальным для радиационно стойких дезактивируемых ОСПк. Пленки из этого полимера при грамотном выборе схем отверждения обладают высокой отмываемостью, остаточная активность составляет 1–3 %. Градиентная структура радиационно стойких дезактивируемых ОСПк задается количественным соотношением пленкообразователь : наполнители и оптимальным составом силикатных и оксидных компонентов [3; 4].

Механизм взаимодействия ОСПк с излучениями определяется, главным образом, типом замещающих групп у атома кремния в пленкообразователе. Полимеры, содержащие метильные группы, сравнительно легко разрушаются при облучении, в то время как полимеры, содержащие фенильные группы, значительно более устойчивы к действию данного фактора, их стабильность увеличивается с количеством фенильных групп.

Степень действия излучения пропорциональна полученной дозе; также определяется, хотя и в несколько меньшей мере, типом излучения (его относительной энергией, проникающей способностью), видом используемых пигментов и наполнителей, степенью кристалличности (физическим состоянием) пленкообразователя, присутствием кислорода и влаги, температурой.

Многие реакции, характерные для органического вещества при облучении, имеют место и при облучении ПОС: выделение газов, разрыв цепи, образование поперечных связей и разветвлений.

При облучении ПОС преобладает не разрыв цепей (предпочтительно будут рваться наиболее слабые связи), а процесс сшивания и увеличение молекулярной массы полимеров [5].

Определяющим при этом является химический состав компонентов, отдельные функциональные группы которых могут либо ускорять, либо замедлять процесс радиолиза, играя при этом роль сенсибилизирующих или антирадных добавок. Одной из таких групп в случае радиационно стойких ОСПк является фенильная, которая благодаря своему строению рассеивает энергию, а также, являясь объемной группой, экранирует основную цепь, уменьшая тем самым разрушающее действие излучения [3–5; 7; 8]. Противоположное действие оказывают полярные группы, такие как амино-, хлор-, гидроксильные группы, что накладывает некоторые ограничения, например [5]: 1) на использование хлорированных ПОС [3; 9–11] в качестве пленкообразователей ОСПк радиационно стойкого назначения; 2) на использование высоких концентраций органотриэтоксисиланов с аминогруппами в углеводородном радикале в качестве отвердителей; 3) на выбор температурно-временных режимов отверждения, обусловливающих содержание остаточных концевых силанольных групп в пленкообразователях.

Самая слабая связь в полидиметилсилоксановых фрагментах макроцепей пленкообразователей ОСПк, связь C–Si, разрывается раньше силоксановой связи. Сшивание преобладает над разрывом цепи, и в выделяющихся газах обнаруживают (масс-спектрометрически или методом ЭПР) метан и этан наряду с водородом. В результате облучения образуются радикалы, которые могут соединяться различными способами. Оставшиеся активные участки могут образовывать поперечные связи. Структурные преобразования пленкообразующей основы при воздействии эксплуатационных факторов вызывают изменения свойств Пк.

Присутствие пластификатора в рецептуре ОСПк оказывает существенное влияние на процессы их радиолиза. Радиационная стойкость самого пластификатора и влияние его структуры на скорость протекания процессов радиолиза в пленкообразующей полимерной основе являются определяющими в оценке степени влияния пластифицирующей добавки на радиационную стойкость Пк. Как правило, кремнийорганические (КО) лаки и смолы, модифицированные органическими смолами, в рецептурах радиационно стойких дезактивируемых ОСПк не используются [3–5].

Минеральные пигменты и наполнители, используемые в рецептурах ОС материалов, обычно отличаются более высокой радиационной стойкостью, чем КО пленкобразователи. Влияние пигментов

и красителей, а также силикатных наполнителей на поведение полимерматричных Пк в условиях воздействия радиации достаточно хорошо известно [12].

Для формирования радиационно стойкой полимерной матрицы, способной к дезактивации, помимо пленкообразователя, значимым моментом является выбор оптимального отверждающего агента. Достаточно весьма незначительных качественных или количественных изменений в составе отдельных слоев пленки, чтобы резко изменить характер поведения материала под действием облучения. Хорошо известно влияние режимов отверждения на комплекс свойств ОСПк, в том числе на адсорбционно-физические свойства градиентных ОСПк [7; 13].

Ионизирующие излучения вызывают, как правило, постепенное ухудшение исходных характеристик ОС материалов. Однако на промежуточных стадиях облучения при воздействии сравнительно малых поглощенных доз возможно и некоторое улучшение свойств, обусловленное структурно-химическими превращениями в пленкообразующих материалах [5].

Отрицательные эффекты воздействия радиации на ОСПк внешне могут проявляться в виде [5; 6; 14]: 1) ухудшения внешнего вида материалов в результате их осветления, потемнения или любого другого изменения цвета, появления пятнистости при неравномерном облучении, а также при различиях свойств ОС материалов на разных участках поверхности; 2) потери покрытиями блеска вследствие протекания радиационно-окислительных процессов на их поверхности или возникновения микродефектов; 3) появления мелких пузырей и вспучивания в результате выделения из толщи пленки жидких и газообразных продуктов радиолиза; 4) увеличения проницаемости как следствия появления пористости, вызванной выделением газов и низкомолекулярных продуктов разложения КО части ОСПк; 5) появления сетки трещин и морщин в результате сшивания и усадки полимерной основы ОСПк; 6) отслаивания и шелушения вследствие возникновения внутренних напряжений в материале и ослабления сил сцепления его с подложкой; 7) размягчения и появления липкого слоя на поверхности ОСПк при протекании процессов деструкции и окисления под воздействием радиации.

Целью данной работы являлось изучение влияния ряда отверждающих агентов на комплекс характеристических технических свойств органосиликатных покрытий, сформированных из композиции ОС-51-03 зеленой (ТУ 84-725-78 с изм. 1-10) [15].

Результаты

Значения показателей характеристических технических свойств для ОСПк, сформированных из ОС композиции (ОСК) ОС-51-03 зеленой классического состава при различных режимах отверждения, представлены в таблице.

В качестве отвердителей были использованы следующие коммерческие продукты: 1) АГМ-3 (ТУ 6-02-586-86), 1-аминогексаметилен-6-аминометилентриэтоксисилан, в количестве 0,4 мас. % в виде 5 %-го раствора в толуоле; 2) АГМ-9 (ТУ 6-02-724-77), γ-аминопропилтриэтоксисилан в смеси с β-аминопропилтриэтоксисиланом, в количестве 0,5 мас. % в виде 20 %-го раствора в толуоле; 3) МСН-7-50 (ТУ 6-02-991-75), полиметил(диметил)силазан, в количестве 5,0 мас. % в виде 10 %-го раствора в толуоле.

Также был использован полиметил(диметил)силоксисилазан (ПОССз) с функциональными силанольными и этоксильными группами, содержащий в своей структуре наряду со связями Si–N связи Si–O, синтезированный с учетом рекомендаций патента [16]. Экспериментальный отвердитель вводили в предварительно разбавленную толуолом ОСК (до вязкости 18–25 с) в количестве 5,0 мас. % в виде 10 %-го раствора в толуоле, покрытия наносили методом пневматического распыления.

В основе технологии получения ПОССз используется модифицированный процесс аммонолиза органохлорсиланов, который включает дополнительные операции частичной этерификации и частичного гидролиза реагентов. В результате образования органохлоралкоксисиланов процесс гидролиза и аммонолиза становится более управляемым, не столь стремительным, как в случае органохлорсиланов, так как образовавшиеся полупродукты менее активны в последующих реакциях частичного гидролиза и аммонолиза (поскольку хлоралкоксисиланы реагируют с аммиаком с образованием аминоалкоксисиланов, так как алкоксигруппа не замещается). Эти дополнительные операции позволяют получить конечный продукт с улучшенным комплексом свойств как следствие ограниченного образования циклических соединений и образования структур с более высокой молекулярной массой.

Влияние режимов формирования на основные свойства ОСПк ОС-51-03

Показатель	Значение показателя для различных режимов формирования покрытий				
	Горячая сушка, 200 °С	АГМ-3, 0,4 % мас., М (15–35 °С) 45–75 %	АГМ-9, 0,5 % мас., М (15–35 °С) 45–75 %	МСН-7, 5 % мас., М (15–35 °С) 45–75 %	ПОССз, 5 % мас., М (15–35 °С) 45–75 %
Жизнеспособность ОСК, ч, не менее	+	24	24	0,5–1	6–8
Способность ОСК наноситься на поверхность	Хорошо растекается и выравнивает свой поверхностный слой				
Время высыхания до ст. 3, ч, не более, при толщине Пк 0,18–0,20 мм	Не определяли	48	24	24	24
Внешний вид Пк	После отверждения покрытие однородно, без механических включений, пузырей, кратеров и трещин				
Блеск по блескометру ФБ-2	52	50	54	57	61
Адгезия Пк по методу решетчатых надрезов, балл, не более	1	1–2	1–2	1 – 2	1
Твердость по прибору М-3, усл. ед., не менее	0,5–0,6	0,3–0,4	0,5–0,6	0,6 – 0,7	0,6–0,7
Прочность при ударе по прибору У-1, кгс·см, не менее	30–40	30–40	30–40	30–40	40–50
Теплостойкость Пк, °С	350–400	250–300	300	250–300	350–400
Удельное объемное электрическое сопротивление Пк, Ом·см, не менее					
при 20 °С	$6{,}1 \times 10^{15}$	$4{,}6 \times 10^{13}$	$4{,}1 \times 10^{14}$	$8{,}4 \times 10^{15}$	$9{,}1 \times 10^{15}$
при 200 °С	$8{,}0 \times 10^{14}$	$2{,}9 \times 10^{14}$	$9{,}2 \times 10^{14}$	$9{,}7 \times 10^{14}$	$7{,}7 \times 10^{14}$
при 400 °С	$5{,}8 \times 10^{10}$	$1{,}2 \times 10^{9}$	$3{,}4 \times 10^{9}$	$1{,}1 \times 10^{10}$	$3{,}5 \times 10^{11}$
после выдержки при 20 °С при относительной влажности 95–98 %, 24 ч, не менее	$1{,}0 \times 10^{12}$	$2{,}3 \times 10^{11}$	$7{,}1 \times 10^{12}$	$5{,}5 \times 10^{13}$	$9{,}4 \times 10^{13}$
Электрическая прочность, $E_{пр}$, кВ/мм, не менее	30	20	25	40	45
Угол смачивания водой, град.	92,1 ± 0,5	91,7 ± 1,2	90,5 ± 1,4	89,2 ± 2,0	91,2 ± 0,3
Коэффициент паропроницаемости, Р, г/см·ч, пленок Пк в интервале температур (5–60) °С по методу сухого стаканчика	$(0{,}18–0{,}22) \times 10^{-5}$	$(0{,}2–0{,}6) \times 10^{-5}$	Не определяли	$(0{,}14–0{,}20) \times 10^{-5}$	$(0{,}14–0{,}22) \times 10^{-5}$
Стойкость к статическому воздействию 3 %-го водного раствора NaCl	Оценка внешнего вида через 1 500 ч А32–А33	Оценка внешнего вида через 540 ч А34	Оценка* внешнего вида через 720 ч А33	Оценка* внешнего вида через 1 500 ч А32	Оценка* внешнего вида через 1 500 ч А32

* Использованы ОСПк ОС-51-03 толщиной 0,15–0,18 мм с последующим покрытием слоем лака КО-921 с введенным отвердителем. Общая толщина Пк (ОС-51-03 + КО-921) 0,19–0,23 мм. Подложка Ст. 3.

Как видно из таблицы, применение ПОССз позволяет провести отверждение ОСПк в более комфортном режиме, чем в случае использования полновесных полиорганосилазанов: полиорганосилоксисилазановый компонент трансформируется в полисилоксановый несколько медленнее, чем МСН-7, жизнеспособность ОСК с введенным отвердителем ПОССз вполне достаточная, малярно-технические свойства ОСК удовлетворительны, что делает эти продукты привлекательными для практического применения. В целом можно говорить и об улучшении комплекса свойств ОСПк ОС-51-03 при использовании в качестве отвердителя ПОССз.

Выводы

Синтезирован продукт, близкий аналог промышленному полиорганосилазану МСН-7-50, — полиметил(диметил)силоксисилазан с функциональными силанольными и этоксильными группами, содержащий наряду со связями Si–N связи Si–O.

Изучены свойства органосиликатной композиции ОС-51-03 зеленой с использованием синтезированного продукта ПОССз в качестве отверждающего агента, а также покрытия, сформированные из этой композиции, охарактеризованы по физико-механическим, декоративным, защитным, электроизоляционным показателям, углам смачивания и коэффициентам паропроницаемости.

Проведено сравнение свойств покрытий с экспериментальным отвердителем со свойствами покрытий, сформированных методом «горячей сушки», а также в присутствии коммерческих отвердителей АГМ-3, АГМ-9 и МСН-7.

Показано, что использование полиметил(диметил)силоксисилазана позволяет улучшить малярно-технологические свойства органосиликатной композиции ОС-51-03, получить органосиликатные покрытия с улучшенным комплексом физико-механических декоративных, защитных и электроизоляционных свойств.

Список источников

1. Харитонов Н. П., Кротиков В. А., Островский В. В. Органосиликатные композиции. Каталог-справочник. Л.: Наука, 1980. 91 с.
2. ГОСТ 51102-97. Покрытия полимерные защитные дезактивируемые. Общие технические требования. М., 1997. 11 р.
3. Чуппина С. В. Физико-химические закономерности формирования и деградации органосиликатных покрытий в системах полиорганосилоксан-силикат-оксид: дис. ... д-ра хим. наук. СПб.: ИХС РАН, 2009. 390 с.
4. Чуппина С. В., Жабрев В. А. Органосиликатные радиационностойкие дезактивируемые покрытия // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49, № 3. С. 333–336.
5. Чуппина С. В., Жабрев В. А. Органосиликатные материалы. СПб.: Изд-во «Литео», 2016. 182 с.
6. Стойкость органосиликатного покрытия ОС-51-03 в аварийных режимах эксплуатации АЭС с реакторами ВВЭР-1000 / Н. И. Ампелогова, С. М. Башилов, И. Г. Березина, В. Г. Крицкий, В. А. Жабрев, С. В. Чуппина, В. А. Кротиков, Л. Н. Красильникова // Применение органосиликатных материалов и покрытий: научно-практический семинар: программа и тезисы докладов. СПб., 2002. С. 17–19.
7. Глушкова Н. Е., Кротиков В. А., Красильникова Л. Н., Федорова Г. Т. Использование полиорганосилазанов в качестве отвердителей органосиликатных покрытий // Новое в сушке лакокрасочных покрытий. Л.: Об-во «Знание», 1990. С. 41–46.
8. Радиационная химия макромолекул / ред. М. Доул ; пер с англ. под ред. Э. Э. Финкеля. М.: Атомиздат, 1978. 328 с.
9. Патент СССР, Кл. С 09 D 183/08, 5/08. Композиция для антикоррозионного покрытия / Панкратова Е. Т., Чуппина С. В. № 1808000; 1993, № 13. С. 220.
10. Патент РФ, Кл. С 09 D 183/08, 5/08. Композиция для антикоррозионного покрытия / Панкратова Е. Т., Чуппина С. В. № 2041906; 1995, № 23. С. 177.
11. Чуппина С. В. Синтез хлорированных полиорганосилоксанов как связующих температуроустойчивых защитных покрытий: автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб.: ИХС РАН, 2000. 24 с.
12. Князев В. К. Радиационная стойкость лакокрасочных покрытий. М.: Атомиздат, 1971. 181 с.
13. Чуппина С. В., Жабрев В. А. Изменение энергетических характеристик поверхности органосиликатных покрытий в процессе формирования // Физ. и хим. стекла. 2007. Т. 33, № 6. С. 872–883.
14. Исследование поведения покрытия контейнмента на основе органосиликатной композиции ОС-51-03 при тяжелых авариях на АЭС / А. А. Фиськов, В. Г. Крицкий, А. Ю. Макасеев, Ю. Н. Макасеев, В. М. Погребенков // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. 2018. № 2. С. 66–74.
15. ТУ 84-725-78 с изм. 1-10. Технические условия. Композиции органосиликатные. Введ. 1978–04–01. 37 с.

16. А. с. 539909 СССР, Кл. C08G77/54. Способ получения полиорганосилоксисилазанов / Жинкин Д. Я., Семенова Е. А., Маркова Н. В; 1976; опубл. 25.12.1976.

References

1. Kharitonov N. P., Krotikov V. A., Ostrovskii V. V. *Organosilikatnye kompozitsii. Katalog-spravochnik* [Organosilicon Composites: Catalog and Handbook]. Leningrad, Nauka, 1980, 91 p. (In Russ.).
2. GOST 51102-97. *Pokrytiya polimernye zashchitnye dezaktiviruemye. Obshchie tekhnicheskie trebovaniya* [Decontaminable protective polymeric coatings. General technical requirements]. Moscow, 1997, 11 p. (In Russ.).
3. Chuppina S. V. *Fiziko-himicheskie zakonomernosti formirovaniya i degradacii organosilikatnyh pokrytij v sistemah poliorganosiloksan-silikat-oksid: dis. ... d-ra chem. nauk* [Physicochemical regularities of formation and degradation of organosilicate coatings in polyorganosiloxane-silicate-oxide systems. DSc (Chemistry) thesis]. Saint Petersburg, 2009, 390 p.
4. Chuppina S. V., Zhabrev V. A. Organosilicate Radiation-resistant Deactivatable Protective Coatings. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2013, Vol. 49, No. 3, pp. 344–347.
5. Chuppina S. V., Zhabrev V. A. *Organosilikatnye materialy* [Organosilicate Materials]. Saint Petersburg, Liteo, 2016, 182 p. (In Russ.).
6. Ampelogova N. I., Bashilov S. M., Berezina I. G., Kritsky V. G., Zhabrev V. A., Chuppina S. V., Krotikov V. A., Krasilnikova L. N. Stojkost' organosilikatnogo pokrytiya OS-51-03 v avarijnyh rezhimah ekspluatacii AES s reaktorami VVER-1000 [Durability of organosilicate coating OS-51-03 in emergency modes of operation of NPPs with WWER-1000 reactors]. *Primenenie organosilikatnyh materialov i pokrytij: nauchno-prakticheskij seminar: programma i tezisy dokladov* [Application of organosilicate materials and coatings: scientific and practical seminar: program and reports thesis]. Saint Petersburg, 2002, pp. 17–19. (In Russ.).
7. Glushkova N. E., Krotikov V. A., Krasilnikova L. N., Fedorova G. T. Ispol'zovanie poliorganosilazanov v kachestve otverditelej organosilikatnyh pokrytij [Use of polyorganosilazanes as hardeners for organosilicate coatings]. *Novoe v sushke lakokrasochnyh pokrytij* [New in drying paint and varnish coatings]. Leningrad, Knowledge Society, 1990, pp. 41–46. (In Russ.).
8. *Radiacionnaya himiya makromolekul* [The Radiation Chemistry of Macromolecules]. Moscow, Atomizdat, 1978, 328 p. (In Russ.).
9. Pankratova E. T., Chuppina S. V. Composition for Corrosion-Resistant Coating, USSR Patent 1808000, 1993. Publ. 07.04.93.
10. Pankratova E. T., Chuppina S. V. Composition for Corrosion-Resistant Coating, RF Patent 2041906, 1995. Publ. 20.08.95.
11. Chuppina S. V. *Sintez hlorirovannyh poliorganosiloksanov kak svyazuyushchih temperaturoustojchivyh zashchitnyh pokrytij: avtoref. dis. ... kand. him. nauk* [Synthesis of Chlorinated Polyorganosiloxanes as Binders for Heat-Resistant Protective Coatings. PhD (Chemistry) thesis]. Saint Petersburg, 2000, 24 p.
12. Knyazev V. K. *Radiatsionnaya stoikost' lakokrasochnykh pokrytii* [Radiation Resistance of Paint Coatings]. Moscow, Atomizdat, 1971, 181 p. (In Russ.).
13. Chuppina S. V., Zhabrev V. A. Changes in the energy characteristics of the surface of organosilicate coatings in the course of formation. *Glass Physics and Chemistry,* 2007, Vol. 33, No 6, pp. 636–645.
14. Fiskov A. A., Kritsky V. G., Makaseev A. Yu., Makaseev Yu. N., Pogrebenkov V. M. Issledovanie povedeniya pokrytiya kontejnmenta na osnove organosilikatnoj kompozicii OS-51-03 pri tyazhelyh avariyah na AES [Study of the behavior of the containment coating based on the organosilicate composition OS-51-03 during severe accidents at NPPs]. *Tekhnologii obespecheniya zhiznennogo cikla yadernyh energeticheskih ustanovok* [Technologies for ensuring the life cycle of nuclear power plants], 2018, No. 2, pp. 66–74. (In Russ.).
15. TU (Specifications) 84-725-78. Tekhnicheskie usloviya. Kompozicii organosilikatnye [Technical specifications. Organosilicate Composites], 1978.
16. Zhinkin D. Ya., Semenova E. A., Markova N. V. Method for producing polyorganosiloxysilazane A. s. USSR 539909. Cl. C08G77/54. 1976. Publ. 12.25.76.

Информация об авторе

С. В. Чуппина — доктор химических наук, доцент, научный консультант.

Information about the author

S. V. Chuppina — DSc (Chemistry), Associate Professor, Scientific Consultant.

Статья поступила в редакцию 18.08.2025; одобрена после рецензирования 08.09.2025; принята к публикации 22.09.2025.
The article was submitted 18.08.2025; approved after reviewing 08.09.2025; accepted for publication 22.09.2025.

Научная статья
УДК 666.3-127.2
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.026

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫЕ БЛОЧНО-ЯЧЕИСТЫЕ КОНТАКТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СРЕД ОТ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ

Микаэл Давидович Гаспарян[1], Владимир Николаевич Грунский[2], Алексей Игоревич Дубко[3], Ольга Юрьевна Сальникова[4], Евгений Олегович Обухов[5], Алла Дмитриевна Александрова[6]
[1–6]Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
[1]gasparian.m.d@muctr.ru

Аннотация

Представлены результаты исследований по синтезу и применению керамических высокопористых контактных элементов ячеистой структуры на высокотемпературных переделах переработки облученного ядерного топлива для локализации летучих продуктов деления и нейтрализации оксидов азота. Определены их оптимальные составы и структурно-физические характеристики. Приведены значения: динамической сорбционной емкости по Cs_2O, MoO_3, TeO_2 и I_2 для сорбентов и степени конверсии по NO_x для катализаторов.

Ключевые слова:

контактные элементы, высокопористые ячеистые материалы, хемосорбция, эффективность улавливания, сорбционная емкость, каталитическая активность, степень конверсии

Благодарности:

работа выполнена в рамках и при поддержке проектного направления «Прорыв» государственной корпорации по атомной энергии «Росатом».

Для цитирования:

Полифункциональные керамические высокопористые блочно-ячеистые контактные элементы для сорбционно-каталитической очистки газовых сред от вредных веществ / М. Д. Гаспарян [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 156–163. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.026.

Original article

POLYFUNCTIONAL CERAMIC HIGH-POROUS BLOCK-CELL CONTACT ELEMENTS FOR SORPTION-CATALYTIC PURIFICATION OF GAS ENVIRONMENTS FROM HARMFUL SUBSTANCES

Mikael D. Gasparyan[1], Vladimir N. Grunsky[2], Alexey I. Dubko[3], Olga Yu. Salnikova[4], Evgeny O. Obukhov[5], Alla D. Alexandrova[6]
[1–6]Mendeleev's University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
[1]gasparian.m.d@muctr.ru

Abstract

The results of research are presented on the synthesis and application of ceramic highly porous contact elements with a cellular structure at high-temperature stages of reprocessing irradiated nuclear fuel for the localization of volatile fission products and the neutralization of nitrogen oxides. Their optimal compositions, and structural, and physical characteristics have been determined. The values of the dynamic sorption capacity for Cs_2O, MoO_3, TeO_2, and I_2 for sorbents and the degree of NO_x conversion for catalysts are given.

Keywords:

contact elements, highly porous cellular materials, chemisorption, 'capture efficiency, sorption capacity, catalytic activity, conversion rate

Acknowledgments:

The work was carried out within the framework of and with the support of the Breakthrough Project of the State Atomic Energy Corporation "Rosatom".

For citation:

Polyfunctional ceramic high-porous block-cell contact elements for sorption-catalytic purification of gas environments from harmful substances / M. D. Gasparyan [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 156–163. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.026.

Введение

Синтез керамической основы высокопористых блочно-ячеистых контактных элементов проводится классическим методом дублирования структуры полимерной матрицы из ретикулированного

пенополиуретана (ППУ), который, по сути, является разновидностью метода выгорающих добавок в сочетании с технологией шликерного литья. Керамический тиксотропный шликер, сцепляясь с поверхностью матрицы из ППУ, образует после ее деструкции в процессе высокотемпературного синтеза прочно спеченный каркас, являющийся негативной репликой полимерного прекурсора.

Основы синтеза репликационных высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) алюмосиликатного состава в России были сформулированы академиком РАН В. Н. Анциферовым с сотрудниками [1], а применялись они, главным образом, в качестве фильтров для рафинирования расплавов металлов и носителей гетерогенных катализаторов. В настоящее время исследования и производство керамических ВПЯМ осуществляются в научном центре.

В Менделеевском университете за последние 15 лет разработано новое направление в применении керамических ВПЯМ — в качестве носителей не только катализаторов, но и сорбентов для улавливания вредных веществ, в том числе радиоактивных, из технологических газовых потоков. Наиболее актуальным и целесообразным оказалось использование контактных элементов (КЭ) ячеистой структуры с нанесенным сорбционно-активным слоем в высокотемпературных процессах переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) для локализации выделяющихся летучих продуктов деления (ЛПД). Из каталитических процессов приоритет отдан восстановлению оксидов азота, актуальному как в атомной, так и в других отраслях промышленности.

Сорбционно-активные КЭ разрабатывались для селективного улавливания наиболее значимых в количественном отношении и в отношении радиоактивности и тепловыделения соединений металлических (Cs, Mo) и неметаллических (I, Te) радионуклидов и их групп. Удаление их соединений из технологических газов на головных операциях переработки ОЯТ является важной задачей при создании замкнутого ядерного топливного цикла [2]. В существующих многоступенчатых системах газоочистки [3] для этой цели применяются гранулированные сорбенты, барботеры, жидкостные абсорберы и стекловолокнистые фильтры, образующие после эксплуатации большое количество вторичных твердых (ТРО) и жидких (ЖРО) радиоактивных отходов.

Разработанные блочно-ячеистые КЭ успешно прошли предварительные испытания в системах локальной газоочистки реальных радиохимических производств: на операции растворения ограниченного количества нитридного ОЯТ в расплаве цинка в ГНЦ «НИИАР» [4] и на участке изготовления стеклянных цезиевых источников ионизирующего излучения в ПО «Маяк» [5].

Наша цель в перспективе — заменить данные материалы и технологии на единую, масштабированную до опытно-промышленной систему комплексной газоочистки с использованием блочно-ячеистых КЭ нового поколения для улавливания широкого ряда ЛПД с надежной их фиксацией по механизму хемосорбции и образованием минимального количества ТРО.

Синтез керамической основы КЭ из ВПЯМ

Универсальная керамическая основа контактных элементов синтезировалась по описанной выше классической технологии, усовершенствованной в части оптимального состава керамического шликера [6], обеспечивающего технологичность всего процесса, заданные структурно-механические характеристики и возможность взаимодействия полученного каркаса с улавливаемыми веществами по механизму хемосорбции.

Исходная заготовка из ППУ пропитывалась керамическим шликером, в состав которого входят наполнитель (электроплавленый корунд (ЭПК) марки F-360) и основное связующее (керамический пресс-порошок, содержащий, % мас.: Al_2O_3 — 22,5; SiO_2 — 66,5). Соотношение наполнитель/связующее 50/50 %. В качестве жидкой фазы шликера использовали 5 %-й водный раствор поливинилового спирта. В результате последующего высокотемпературного обжига в интервале температур 1 350–1 380 °С происходит полное выгорание ППУ и твердофазное спекание керамики. На рис. 1 приведена типичная ячеистая структура образца синтезированных ВПЯМ.

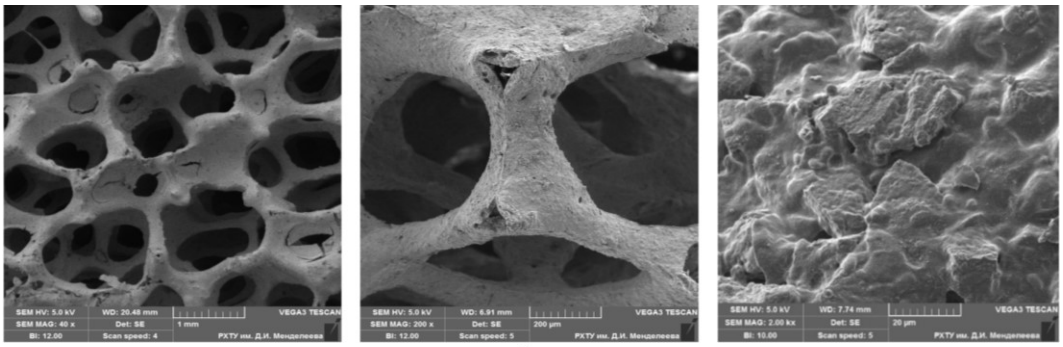
Средний диаметр ячейки ВПЯМ ($d_{яч}$) при использовании ППУ с плотностью пор 30 ppi составляет 1,0–1,2 мм (см. рис. 1, *а*); толщина перегородки 150–200 мкм (см. рис. 1, *б*), зерна ЭПК размерами 15–20 мкм окружены частицами связующего размерами <5 мкм, объединенными в агрегаты.

Размеры синтезированных блоков ВПЯМ — 35 (диаметр) × 50 (высота) мм, выбраны под внутренний диаметр испытательного реактора.

Основные структурно-физические характеристики: общая пористость ($\varepsilon_{внеш}$) 85–90 %; средняя плотность 0,35 г/см^3; предел прочности при сжатии ≥1,5 МПа; газодинамическое сопротивление образца высотой 50 мм при скорости воздуха до 1 м/с составляет менее 100 Па и находится на уровне сопротивления незагруженного реактора; доступная внешняя объемная поверхность ($S_{внеш}$), рассчитанная в соответствии с моделью тетракайдодекаэдра [7] по уравнению

$$S_{внеш} = 3{,}84 \cdot d_{яч}^{\ -0{,}85} \cdot \varepsilon_{внеш}^{\ -0{,}82} \text{ [8]}, \quad (1)$$

превышает 800 м^2/м^3.



а *б* *в*

Рис. 1. СЭМ-фотографии макроструктуры ВПЯМ (*а*, *б*) и микроструктуры перемычки ячейки (*в*)

Совокупность данных характеристик (высокая механическая прочность, газопроницаемость и внешняя поверхность) позволяет проводить сорбционные и каталитические процессы во внешнедиффузионной области с высокими расходами очищаемых газов, малыми концентрациями вредных примесей и большими удельными нагрузками на КЭ, обеспечивая КЭ на основе керамических ВПЯМ преимущества перед традиционными гранулированными и сотовыми КЭ.

Нанесение сорбционно- и каталитически активных слоев

Универсальность синтезированных ВПЯМ заключается в использовании одного и того же состава в качестве керамической основы — носителя для последующего нанесения практически любых сорбционно- и каталитически активных композиций.

В окислительной среде изотопы цезия, молибдена и теллура, независимо от исходной формы, выделяются в форме оксидов; а йод — в молекулярной форме (I_2).

Для улавливания Cs_2O на керамическую основу КЭ методом пропитки смесью гидрозолей алюминия и кремния и последующей термообработки при температуре 700 ºС наносится сорбционно-активный слой из аморфных γ-Al_2O_3 и SiO_2 в соотношении 30/70 по твердому веществу в суммарном количестве 20–30 % мас. Данное соотношение оксидов алюминия и кремния соответствует их соотношению в поллуците — наиболее устойчивом алюмосиликате цезия. Соотношение данных оксидов в керамической основе примерно такое же, что способствует вовлечению в процесс хемосорбции материала ВПЯМ, как показано в наших исследованиях [9] и в работах корейского научно-исследовательского института атомной энергии KAERI [10], где разрабатываются аналогичные КЭ.

Для улавливания молекулярного йода на керамическую основу для развития поверхности путем пропитки алюмозолем с прокаливанием при температуре 700 ºС наносится промежуточный активный слой γ-Al_2O_3 в количестве 5–7 % мас., а затем сорбционно-активный слой нитрата серебра пропиткой его водным раствором с последующей сушкой при температуре не выше 150 ºС во избежание разложения $AgNO_3$ общим содержанием 15–25 % мас. [9].

КЭ для улавливания паров MoO_3 и TeO_2 получают нанесением на универсальный носитель активного слоя оксида кальция путем пропитки суспензией прекурсора — гидроксокарбоната кальция, синтезированного методом распыления насыщенного раствора нитрата кальция над концентрированным

раствором бикарбоната аммония. При дальнейшей термообработке в результате термолиза прекурсора на поверхности КЭ образуется ультрадисперсный CaO по реакции [11]:

$$Ca_2(OH)_2CO_3 \rightarrow 2CaO + H_2O + CO_2. \quad (2)$$

Содержание активного слоя доводится до 15–20 % мас.

Каталитически активные КЭ для восстановления оксидов азота синтезируют, как и в случае с йодными сорбентами, предварительным нанесением на универсальный носитель промежуточного активного слоя γ-Al_2O_3 в количестве 5–7 % мас. и далее — нанесением каталитически активной композиции в двухкомпонентной системе MnO_X — CeO_2 пропиткой из смеси водных растворов нитратов церия и марганца с последующей термообработкой при температуре 600 ºС. Общее содержание смеси оксидов составляет 4–6 % мас. при их заданном мольном соотношении 20/80. Образовавшийся твердый раствор ($Ce_{0,8}Mn_{0,2}O_x$) показал высокую эффективность в окислительно-восстановительных каталитических процессах [12].

Хемосорбция имитаторов соединений ЛПД

Исследование процессов хемосорбции оксидов цезия, молибдена и теллура, а также молекулярного йода проводили на сорбционно-каталитическом испытательном стенде (рис. 2).

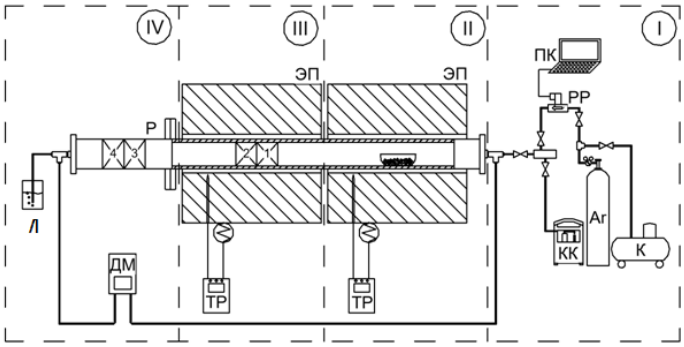


Рис. 2. Схема универсального испытательного сорбционно-каталитического стенда. Описание см. в тексте

Стенд состоит из 4 блоков. Первый блок — узел подготовки газов-носителей, в качестве которых использовались воздух или аргонокислородная смесь, применяемая на операции высокотемпературной обработки ОЯТ. В блоке также установлены расходомеры-регуляторы, компрессор, баллон с аргоном и концентратор кислорода. Во втором блоке, в корундовом тигле, помещенном в цилиндрический стальной реактор, футерованный корундовой трубкой, испаряются все порошкообразные прекурсоры, засыпанные в корундовый тигель-лодочку. В третьем блоке устанавливаются по 2 образца КЭ (испытуемый и контрольный, определяющий проскок) для улавливания оксидов Cs, Mo и Te. Блоки II и III снабжены трубчатыми электропечами с терморегуляторами. Четвертый блок расположен в низкотемпературной части реактора, в которой испытываются КЭ для улавливания йода. Перепад давления на КЭ измеряется дифманометром.

Для генерации паров Cs_2O в качестве прекурсоров использовали твердые соли $CsNO_3$ и CsI. Выбор первого объясняется именно такой формой нахождения цезия в высокоактивных отходах, поступающих на иммобилизацию методом остекловывания; выбор второго обусловлен тем, что при вскрытии твэлов после выдержки для переработки топлива, особенно с высоким выгоранием, радионуклиды цезия и йода выделяются преимущественно в виде термодинамически стабильного соединения CsI [13].

Генерация паров Cs_2O в окислительной среде происходит в блоке II в интервале температур 700–900 ºС по реакциям:

$$2CsNO_3 \rightarrow Cs_2O + N_2 + 3O_2; \quad (3)$$

$$4CsI + O_2 = 2Cs_2O + 2I_2. \quad (4)$$

Процесс хемосорбции оксида цезия на КЭ с алюмосиликатным активным слоем в блоке III при оптимальной температуре 900 ºС, независимо от газа-носителя и используемого прекурсора, происходит в 2 стадии с образованием цезиевого нефелина ($CsAlSiO_4$) и поллуцита ($CsAlSi_2O_6$):

$$Cs_2O + Al_2O_3 + 2SiO_2 \rightarrow 2CsAlSiO_4\ (Cs_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2); \quad (5)$$

$$CsAlSiO_4 + SiO_2 \rightarrow CsAlSi_2O_6\ (Cs_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}4SiO_2), \quad (6)$$

причем с увеличением содержания SiO_2 в керамике и повышением температуры в интервале 700–900 ºС выход конечного продукта повышается.

При использовании в качестве прекурсора иодида цезия суммарный процесс хемосорбции протекает по схеме [9; 14]:

$$4CsI + 2(Al_2O_3 \times 4SiO_2) + O_2 \rightarrow 4CsAlSi_2O_6 + 2I_2. \quad (7)$$

Процесс улавливания молекулярного йода исследовался на КЭ с активным слоем $AgNO_3$, установленных в холодной зоне реактора (блок IV) при температуре ~180 ºС, в которую газообразный I_2 поступает после окислительного термолиза CsI по реакции (4) в блоке I. Основным продуктом хемосорбции является иодид серебра, образующийся по реакции:

$$2AgNO_3 + I_2 \rightarrow 2AgI + O_2 + 2NO_2. \quad (8)$$

Хемосорбция паров оксидов Mo и Te, генерированных испарением в третьем блоке стенда их тонкодисперсных порошков, происходит на КЭ с активным CaO с образованием кислородсодержащих солей кальция (молибдата и теллуратов) по реакциям:

$$MoO_3 + CaO \rightarrow CaMoO_4; \quad (9)$$

$$TeO_2 + CaO \rightarrow CaTeO_3; \quad (10)$$

$$2TeO_2 + O_2 + 6CaO \rightarrow 2Ca_3TeO_6. \quad (11)$$

Образование таких же продуктов хемосорбции при использовании КЭ аналогичной структуры, содержащих соединения кальция, отмечается еще в одной работе института KAERI [15].

Результаты экспериментов по улавливанию всех рассмотренных соединений — имитаторов ЛПД с концентрацией (C) в газе-носителе с расходом (G) при оптимальной температуре ($t_{опт}$) приведены в табл. 1. Эффективность улавливания (E) и сорбционную емкость КЭ (A) измеряли гравиметрическим методом по привесу массы образцов, фазовый состав продуктов хемосорбции определяли методом рентгенофазового анализа.

Таблица 1

Результаты испытаний КЭ в процессах хемосорбции оксидов Cs, Mo, Te; I_2

Соединение	Газ-носитель (G, л/ч)	C, г/л	Прекурсор	$t_{опт}$, °C	Состав активного слоя КЭ	E, %	A, г/г КЭ	Продукты хемосорбции
Cs_2O	Воздух или Ar + 15 % O_2 (90–180)	0,05–0,10	$CsNO_3$, CsI	900	$(Al_2O_3 \times 4SiO_2)$	99	0,40–0,55	$CsAlSi_2O_6$, $CsAlSiO_4$
I_2			CsI	180	γ-Al_2O_3 + $AgNO_3$	>99	0,10–0,12	AgI
MoO_3		0,03–0,05	MoO_3	800	CaO	97–99	0,35–0,45	$CaMoO_4$
TeO_2			TeO_2	850				$CaTeO_3$, Ca_3TeO_6

Каталитическое восстановление оксидов азота

Для исследования процесса восстановления оксидов азота в состав испытательного стенда добавляются баллоны с исходным NO_x заданной концентрации (C), CO (агент-восстановитель, подаваемый в избытке 1,5–2 объема) и N_2 (газ-носитель). Концентрация всех газов на выходе из реактора измеряется газоанализатором. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты испытаний КЭ в процессе восстановления оксидов азота

Соединение	Газ-носитель (G, л/ч)	C, г/л	$t_{опт}$, °C	Состав активного слоя КЭ	Степень конверсии, %	Продукты катализа
NO_x	N_2 (30)	0,001–0,002	400	γ-Al_2O_3 + $Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_2$	>99	(N_2, CO_2)

Заключение

Полученные результаты показали высокую эффективность улавливания и сорбционную емкость по всем рассмотренным соединениям имитаторов ЛПД и позволяют рекомендовать их применение в составе локальных систем газоочистки (ЛСГО) существующих и проектируемых радиохимических производств на высокотемпературных операциях переработки ОЯТ любого типа и иммобилизации высокоактивных ЖРО методом выпаривания и остекловывания.

Список источников

1. Анциферов В. Н., Беклемышев А. М., Гилев В. Г., Порозова С. Е., Швейкин Г. П. Проблемы порошкового материаловедения. Часть II. Высокопористые проницаемые материалы. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 262 с.
2. Шадрин А. Ю., Двоеглазов К. Н., Масленников А. Г., Кащеев В. А., Третьякова С. Г., Шмидт О. В., Виданов В. Л., Устинов О. А., Волк В. И., Веселов С. Н., Ишунин В. С. РН-процесс — технология переработки смешанного уран-плутониевого топлива реактора БРЕСТ-ОД-300 // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 3. С. 234–241.
3. Устинов О. А., Двоеглазов К. Н., Тучкова А. И., Шадрин А. Ю. Локальная система газоочистки при окислении отработавшего нитридного топлива // Атомная энергия. 2017. Т. 123, № 4. С. 203–205.
4. Гаспарян М. Д., Осипенко А. Г. Комплексная очистка газообразных сред от летучих продуктов деления в процессе переработки облученного ядерного топлива // Экология промышленного производства. 2015. № 2. С. 40–46.
5. Гаспарян М. Д., Грунский В. Н., Беспалов А. В, Магомедбеков Э. П., Попова Н. А., Баранов С. В., Баторшин Г. Ш., Бугров К. В, Занора Ю. А., Истомин И. А., Степанов С. В., Макаров О. Н. Перспективы применения керамических высокопористых блочно-ячеистых фильтров-сорбентов газообразного радиоактивного цезия в решении вопросов обеспечения экологической безопасности производств атомной отрасли // Экология промышленного производства. 2014. № 1. С. 26–33.
6. Грунский В. Н., Беспалов А. В., Гаспарян М. Д., Давидханова М. Г., Кабанов А. Н., Лукин Е. С., Попова Н. А., Харитонов Н. И. Синтез полифункциональных высокопористых блочно-ячеистых материалов на основе оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 2016. № 6. С. 3–8.
7. Buciuman F. C., Kraushaar-Czametzki B. Ceramic foam monoliths as catalyst carriers. 1. Adjustment and description of morfology // Industrial Engineering Chemistry Research. 2003. V. 42. P. 1863–1869.
8. Incera Garrido G. Mass and momentum transfer upon flow through solid sponges: Dissertation (PhD thesis). University of Karlsruhe. 2009. 162 p.
9. Gasparyan M. D., Grunskii V. N., Mochalov Yu. S., Sukhanov L. P., Titov A. V., Tishchenko S. V. and Obukhov E. O. Localization of Vapors of Cesium Iodide on Ceramic Block-Cellular Contact Elements in an Oxidizing Environment // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2023. V. 57, № 6. P. 1350–1360.
10. Jae Hwan Yang, Joo Young Yoon, Ju Ho Lee, Yung-Zun Cho. A kaolinite-based filter to capture gaseous cesium compounds in off-gas released during the pyroprocessing head-end process // Annals of Nuclear Energy. 2017. V. 103. P. 29–35.
11. Gasparyan M. D., Grunskii V. N., Salnikova O. Yu., Mochalov Yu. S., Sukhanov L. P., Tishchenko S. V. Trapping of Volatile Fission Products by Modular Cellular Ceramic Contact Elements with an Applied Active Layer of Calcium Oxide // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2025. V. 59, № 1. P. 189–196.
12. Machida M., Uto M., Kugori D., Tsuyoshi Kijima. MnOx-CeO_2 binary oxides for catalytic NOx sorption at low temperatures. Sorptive removal of NOx // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 3158–3164.
13. Крюков Ф. Н., Кислый В. А., Кормилицын М. В., Кузьмин С. В., Маершин А. А., Никитин О. Н., Строжук С. В., Шишалов О. В. Распределение продуктов деления в облученном виброуплотненном оксидном топливе // Атомная энергия. 2005. Т. 99, № 5, С. 380–387.
14. Jae Hwan Yang, Joo Young Yoon, Seok-Min Hong, Ju Ho Lee,Yung-Zun Cho. An efficient capture of cesium from cesium iodide (CsI) off-gas by aluminosilicate sorbents in the presence of oxygen // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2019. V. 77. P. 146–153.

15. Jin Myeong Shin, Jang Jin Park, Jae Won Lee, Sang Ho Na, Young Ja Kim and Geun IL Park. Design of Engineering Scale Off-Gas Trapping system at KAERI // Proceeding of GLOBAL 2011. Makuhari. Japan. Paper No. 395956. P. 1–6.

References

1. Anciferov V. N., Beklemyshev A. M., Gilev V. G., Porozova S. E., Shvejkin G. P. *Problemy poroshkovogo materialovedenija. Chast' II. Vysokoporistye pronicaemye materialy* [Problems of powder material science. Part II. Highly porous permeable materials]. Ekaterinburg, UrO RAN, 2002, 262 p. (In Russ.).
2. Shadrin A. Ju., Dvoeglazov K. N., Maslennikov A. G., Kashcheev V. A., Tret'jakova S. G., Shmidt O. V., Vidanov V. L., Ustinov O. A., Volk V. I., Veselov S. N., Ishunin V. S. RN-process—tehnologija pererabotki smeshannogo uran-plutonievogo topliva reaktora BREST-OD-300 [PH process as a technology for reprocessing mixed uranium-plutonium fuel from Brest-OD-300 reactor]. *Radiohimija* [Radiochemisrty], 2016, Vol. 58, No 3, pp. 234–241. (In Russ.).
3. Ustinov O. A., Dvoeglazov K. N., Tuchkova A. I., Shadrin A. Ju. Lokal'naja sistema gazoochistki pri okislenii otrabotavshego nitridnogo topliva [Local gas cleaning system for oxidation of spent nitride fuel]. *Atomnaja jenergija* [Atomic energy], 2017, Vol. 123, No 4, pp. 203–205. (In Russ.).
4. Gasparjan M. D., Osipenko A. G. Kompleksnaja ochistka gazoobraznyh sred ot letuchih produktov delenija v processe pererabotki obluchennogo jadernogo topliva [Complex purification of gaseous media from volatile fission products during the reprocessing of irradiated nuclear fuel]. *Ekologija promyshlennogo proizvodstva* [Ecology of industry production], 2015, No 2, pp. 40–46. (In Russ.).
5. Gasparjan M. D., Grunskij V. N., Bespalov A. V, Magomedbekov E. P., Popova N. A., Baranov S. V., Batorshin G. Sh., Bugrov K. V, Zanora Ju. A., Istomin I. A., Stepanov S. V., Makarov O. N. Perspektivy primenenija keramicheskih vysokoporistyh blochno-jacheistyh fil'trov-sorbentov gazoobraznogo radioaktivnogo cezija v reshenii voprosov obespechenija ekologicheskoj bezopasnosti proizvodstv atomnoj otrasli [Prospects for the use of ceramic highly porous block-cellular filters-sorbents of gaseous radioactive cesium in solving issues of ensuring environmental safety of nuclear industry plants]. *Ekologija promyshlennogo proizvodstva* [Ecology of industry production], 2014, No 1, pp. 26–33. (In Russ.).
6. Grunskij V. N., Bespalov A. V., Gasparjan M. D., Davidhanova M. G., Kabanov A. N., Lukin E. S., Popova N. A., Haritonov N. I. Sintez polifunkcional'nyh vysokoporistyh blochno-jacheistyh materialov na osnove oksidnoj keramiki [Synthesis of polyfunctional highly porous block-cellular materials based on oxide ceramics]. *Ogneupory i tehnicheskaja keramika* [Refractories and industrial ceramics], 2016, No 6, pp. 3–8. (In Russ.).
7. Buciuman F. C., Kraushaar-Czametzki B. Ceramic foam monoliths as catalyst carriers. 1. Adjustment and description of morfology. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2003, Vol. 42, pp. 1863–1869.
8. Incera Garrido G. *Mass and momentum transfer upon flow through solid sponges*: Dissertation (PhD thesis), University of Karlsruhe, 2009, 162 p.
9. Gasparyan M. D., Grunskii V. N., Mochalov Yu. S. Sukhanov L. P., Titov A. V., Tishchenko S. V., Obukhov E. O. Localization of Vapors of Cesium Iodide on Ceramic Block-Cellular Contact Elements in an Oxidizing Environment. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2023, Vol. 57, No. 6, pp. 1350–1360.
10. Jae Hwan Yang, Joo Young Yoon, Ju Ho Lee, Yung-Zun Cho. A kaolinite-based filter to capture gaseous cesium compounds in off-gas released during the pyroprocessing head-end process. *Annals of Nuclear Energy*, 2017, Vol. 103, pp. 29–35.
11. Gasparyan M. D., Grunskii V. N., Salnikova O. Yu., Mochalov Yu. S., Sukhanov L. P., Tishchenko S. V. Trapping of Volatile Fission Products by Modular Cellular Ceramic Contact Elements with an Applied Active Layer of Calcium Oxide. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2025, Vol. 59, No. 1, pp. 189–196.
12. Machida M., Uto M., Kugori D., Tsuyoshi Kijima. MnOx-CeO_2 binary oxides for catalytic NOx sorption at low temperatures. Sorptive removal of NOx. *Chem. Mater*., 2000, Vol. 12, pp. 3158–3164.
13. Krjukov F. N., Kislyj V. A., Kormilicyn M. V., Kuz'min S. V., Maershin A. A., Nikitin O. N., Strozhuk S. V., Shishalov O. V. Raspredelenie produktov delenija v obluchennom vibrouplotnennom oksidnom toplive [Distribution of fission products in irradiated vibrationally compacted oxide fuel]. *Atomnaja jenergija* [Atomic energy], 2005, Vol. 99, No 5, pp. 380–387. (In Russ.).
14. Jae Hwan Yang, Joo Young Yoon, Seok-Min Hong, Ju Ho Lee, Yung-Zun Cho. An efficient capture of cesium from cesium iodide (CsI) off-gas by aluminosilicate sorbents in the presence of oxygen. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, Vol. 77, pp. 146–153.
15. Jin Myeong Shin, Jang Jin Park, Jae Won Lee, Sang Ho Na, Young Ja Kim and Geun IL Park. Design of Engineering Scale Off-Gas Trapping system at KAERI. *Proceeding of GLOBAL 2011*, Makuhari. Japan, Paper No. 395956, pp. 1–6.

Информация об авторах

М. Д. Гаспарян — профессор кафедры общей химической технологии, доктор технических наук;
В. Н. Грунский — заведующий кафедрой общей химической технологии, доктор технических наук;
А. И. Дубко — старший преподаватель кафедры общей химической технологии;
О. Ю. Сальникова — старший преподаватель кафедры общей химической технологии;
Е. О. Обухов — старший преподаватель кафедры общей химической технологии;
А. Д. Александрова — аспирант кафедры общей химической технологии.

Information about the authors

M. D. Gasparyan — Professor of the Department of General Chemical Technology, DSc (Engineering);
V. N. Grunsky — Head of the Department of General Chemical Technology, DSc (Engineering);
A. I. Dubko — Senior lecturer of the Department of General Chemical Technology;
O. Yu. Salnikova — Senior lecturer of the Department of General Chemical Technology;
E. O. Obukhov — Senior lecturer of the Department of General Chemical Technology;
A. D. Alexandrova — Graduate Student of the Department of General Chemical Technology.

Статья поступила в редакцию 09.06.2025; одобрена после рецензирования 27.06.2025; принята к публикации 11.07.2025.
The article was submitted 09.06.2025; approved after reviewing 27.06.2025; accepted for publication 11.07.2025.

Научная статья
УДК 678.86
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.027

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗДЕЛИЙ, СОЗДАННЫХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С НАТУРАЛЬНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Наталья Игоревна Черкашина[1], Дарья Васильевна Пушкарская [2], Елена Витальевна Форова[3], Лариса Федоровна Шрубченко[4]
[1–4]Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова, Белгород, Россия
[1]natalipv13@mail.ru https://orcid.org/0000-0003-0161-3266
[2]dashamenzhulina@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1583-7992
[3]evforova@mail.ru
[4]larisash84@mail.ru

Аннотация

Активное развитие аддитивных технологий обеспечивает оперативное реагирование на производственные потребности, что способствует разработке безопасных и экологичных материалов. В центре внимания находятся экологически чистые, быстро возобновляемые ресурсы с армирующими свойствами. Высокое содержание SiO_2 в растительных отходах и возможность их химической модификации, для использования в качестве наполнителей, позволяют создавать композиционные материалы с высокими физико-механическими характеристиками. В данной работе исследуется возможность 3D-печати продукта методом FDM (Fused Deposition Modeling) из филамента, который состоит из композиционного материала на основе биоразлагаемого термопластичного полимера (полилактида) и наполнителя (модифицированной овсяной шелухи). Филамент был получен с помощью экструзии. Нити (филамент) были испытаны на растяжение, и из образцов с наилучшими результатами были напечатаны лабораторные образцы на 3D-принтере для дальнейших испытаний на изгиб и прочность. В результате работы были произведены лабораторные образцы из филамента, состоящего из высоконаполненного композиционного материала на основе PLA и модифицированного химическим способом наполнителя, обладающего высокими физико-механическими свойствами.

Ключевые слова:

полилактид, химическая модификация, шелуха овса, аддитивные технологии, филамент, 3D-печать

Благодарности:

исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № FZWN-2024-0001 с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ имени В. Г. Шухова.

Финансирование:

государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ № FZWN-2024-0001.

Для цитирования:

Исследование физико-механических свойств изделий, созданных при использовании аддитивных технологий на основе композиционного материала с натуральным наполнителем / Н. И. Черкашина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 164–168. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.027.

Original article

RESEARCH INTO THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF PRODUCTS CREATED USING ADDITIVE TECHNOLOGIES BASED ON COMPOSITE MATERIAL WITH NATURAL FILLER

Natalia I. Cherkashina[1], Daria V. Pushkarskaia, Elena V. Forova[3], Larisa F. Shrubchenko[4]
[1–4]Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, Belgorod, Russia
[1]natalipv13@mail.ru https://orcid.org/0000-0003-0161-3266
[2]dashamenzhulina@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1583-7992
[3]evforova@mail.ru
[4]larisash84@mail.ru

Abstract

The active development of additive technologies ensures prompt response to production needs, which contributes to the development of safe and environmentally friendly materials. The focus is on environmentally friendly, rapidly renewable resources with reinforcing properties. The high content of SiO_2 in plant waste and

the possibility of their chemical modification for use as fillers allow the creation of composite materials with high physical and mechanical properties. This paper examines the possibility of 3D printing a product using the FDM (Fused Deposition Modeling) method from a filament, which consists of a composite material based on a biodegradable thermoplastic polymer (polylactide) and a filler (modified oat husk). The filament was obtained by extrusion. The threads (filament) were tested for tension, and laboratory samples with the best results were printed on a 3D printer for further bending and strength tests. As a result of the work, laboratory samples were produced from a filament consisting of a highly filled composite material based on PLA and a chemically modified filler with high physical and mechanical properties.

Keywords:
polylactide, chemical modification, oat husk, additive technologies, filament, 3-D printing
Acknowledgements:
The article was prepared with the support of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation No. FZWN-2024-0001 using equipment based at the High Technology Centre of the Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov.
Funding:
State assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation No. FZWN-2024-0001.
For citation:
Research into the physical and mechanical properties of products created using additive technologies based on composite material with natural filler / N. I. Cherkashina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 164–168. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.027.

Введение

В настоящее время аддитивные технологии играют ключевую роль в процессе цифровизации производства. Этот процесс предполагает послойное создание изделий из различных материалов, исключая использование режущих или литейных машин [1; 2]. С помощью специального программного обеспечения и компьютерного моделирования аддитивные технологии позволяют создавать трехмерные объекты сложной формы и геометрии на 3D-принтерах. Основной принцип аддитивных технологий заключается в точном послойном нанесении материала до получения спроектированной трехмерной модели, независимо от сложности ее поверхности [3]. Наиболее распространенным и доступным методом является экструдирование (FDM) [4]. В 3D-принтерах этого типа материал чаще всего в виде нити (филамента). Он подается в экструдер (печатающую головку), нить нагревается до температуры плавления и под давлением экструдируется через сопло на рабочую поверхность [5; 6].

Для 3D-печати широко используются различные пластиковые материалы. В качестве связующего вещества для нанокомпозитов предпочтительны полимерные матрицы, в основном термопласты с высокой пластичностью [7–9]. Полимолочная кислота (PLA) особенно популярна благодаря своей термопластичной структуре, доступности, экономичности и способности к более быстрому биоразложению, по сравнению с другими полимерами. В период стремления к экологическому балансу особое внимание уделяется аграрным отходам производства таким, как волокна и частицы шелухи злаковых культур, скорлупа орехов и косточки плодов, древесные опилки [10; 11] и т. д. Эти материалы демонстрируют хорошие физико-механические свойства в композициях с полимерными матрицами благодаря своим уникальным характеристикам и совместимости с полимерами. Цель исследования заключалась в создании объектов с использованием аддитивных технологий из композиционного материала, содержащего измельченную шелуху овса.

Результаты

Благодаря высокому содержанию чистого аморфного кремнезема, для улучшения свойств полимерной матрицы использовали шелуху овса (сбор урожая — 2023 г.). Для удаления загрязнений и улучшений адгезионной способности шелухи ее промывали в щелочном растворе. После — в дистиллированной воде для нормализации pH. Высушенные и измельченные частицы будущего наполнителя химически модифицировали кремнийорганической смолой К-9.

Были изготовлены составы с различным соотношением модифицированного наполнителя и PLA по массе изделия. Методом экструдирования под воздействием температуры проводилась первичная гомогенизация наполнителя и полимерной матрицы. Для равномерного распределения модифицированных частиц наполнителя нить после первичного экструдирования подвергалась измельчению до мелкодисперсного порошка и экструдировалась второй раз под воздействием температуры.

Созданные филаменты подвергались испытанию на специализированном оборудовании с целью определения показателя относительного удлинения, % и показателя максимальной деформации, мм. Результаты испытаний представлены в табл. 1.

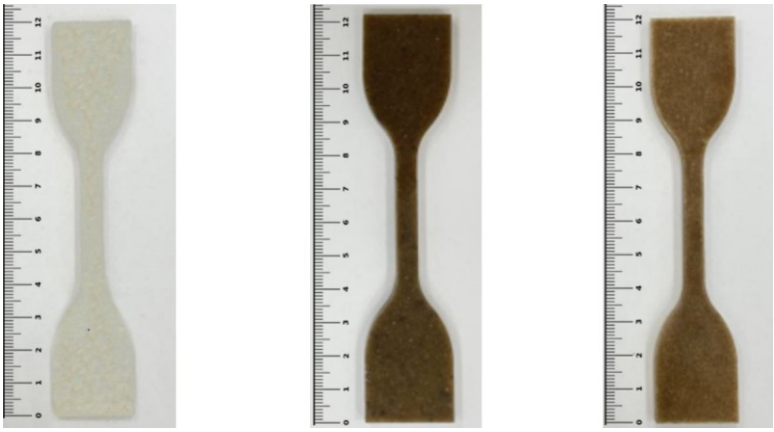
Таблица 1

Экспериментальные данные пластичности филамента

Показатель		
Состав материала PLA/шелуха овса (ШО), мас. %	Относительное удлинение, %	Максимальная деформация, мм
PLA 100	42,15	12,31
PLA/ШО 10	44,54	13,36
PLA/ШО 20	40,37	11,73
PLA/ШО 30	26,07	7,82

В результате химической модификации наполнителя достигается равномерное распределение напряжений в композиционном материале. Наибольшие показатели относительного удлинения, % и максимальной деформации, мм наблюдаются у состава PLA с добавлением 10 мас. % модифицированной овсяной шелухи. Это свидетельствует о том, что данный филамент обладает наибольшей упругостью и гибкостью, так как оптимальное соотношение наполнителя и полимера способствует увеличению относительного удлинения.

Итоговые составы нитей использовали в качестве филамента для печати лопаток для испытаний на изгиб, представленных на рисунке, согласно стандартной методике на 3D-принтер Picaso Designer X S2 с учетом его параметров. Изделие с составом PLA с добавлением до 30 мас. % модифицированной шелухи овса не получилось произвести на устройстве, так как филамент характеризуется хрупким и неподатливым. Результаты испытаний представлены в табл. 2.



а *б* *в*

Напечатанные изделия на 3D-принтере Picaso Designer X S2:
а — из PLA 100 %; *б* — PLA/ШО 10 wt. %; *в* — PLA/ШО 20 wt. %

Таблица 2

Экспериментальные данные прочностных показателей лопаток, созданных на 3D-принтере Picaso Designer X S2

Показатель		
Состав материала PLA/шелуха овса (ШО), мас. %	Предел прочности при изгибе, МПа	Максимальная деформация, мм
PLA 100	52,93	12,31
PLA/ШО 10	53,06	13,36
PLA/ШО 20	46,85	11,73

Структурная плотность и механическая прочность напечатанных изделий проверялась методом Виккерса, который используется для оценки сопротивления материала пластической деформации при локальном воздействии. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Таблица 3

Исследования прочности материала

Показатель	
Состав материала PLA/шелуха овса (ШО), мас. %	Твердость по Виккерсу при нагрузке 100 г, HV
PLA 100	30,8
PLA/ШО 10	31,0
PLA/ШО 20	29,8

Вывод

В ходе 3D-печати были созданы изделия из композиционных материалов на основе биоразлагаемого полилактида (PLA) и модифицированного порошка овса. Модификация наполнителя, заключавшаяся в нанесении кремнийорганической оболочки на частицы шелухи овса, значительно улучшила совместимость компонентов. Наилучшие физико-механические свойства продемонстрировал композит с оптимальным соотношением: PLA с 10 % массовой долей модифицированной шелухи овса. Полученные результаты подтверждают армирующее действие модифицированного наполнителя в оптимальной концентрации. Таким образом, композиты на основе PLA и модифицированной шелухи овса обладают высоким потенциалом для применения в различных отраслях, где требуются биоразлагаемые материалы с высокими механическими свойствами.

Список источников

1. Sandeep R., Vijaykumar J., Nitin K., Tejinder S. Investigation of the effect of built orientation on mechanical properties and total cost of FDM parts // Procedia materials science. 2014. V. 6. P. 1625–1630.
2. Sztorch B., Brząkalski D., Pakuła D., Frydrych M., Spitalsky Z., Przekop R. Natural and Synthetic Polymer Fillers for Applications in 3D Printing—FDM Technology Area // Solids. 2022. V. 3. P. 508–548.
3. Kafle A., Luis E., Silwal R., Pan H., Shrestha P. 3D/4D Printing of Polymers: Fused Deposition Modeling (FDM), Selective Laser Sintering (SLS), and Stereolithography (SLA) // Polymers. 2021. V. 13. P. 3101.
4. Bhagia S., Agrawal R., Satlewal A., Durkovic J., Lagana R., Yoo C., Zhao X., Kunc V., pu Yunqiao, Ozcan S., Ragauskas A. Critical review of FDM 3D printing of PLA biocomposites filled with biomass resources, characterization, biodegradability, upcycling and opportunities for biorefineries // Appl. Mater.Today.2021. V. 24. P. 101078.
5. Shaffer S., Yang K., Vargas J., Prima M., Voit W. On reducing anisotropy in 3D printed polymers via ionizing radiation // Polymer. 2014. V. 55 (23). P. 5969–5979.
6. Akter M., Uddin M., Tania I. Biocomposites based on natural fibers and polymers: A review on properties and potential applications // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2022. V. 41 (17-18). P. 705–742.
7. Mastalygina E., Podzorova M., Pantyukhov P., Popov A. Fibers and Filaments from Polylactic Acid: Production Features, Structure, and Physical–Mechanical Properties // Polym. Sci. Ser. D. 2024. V. 17. P. 181–186.
8. Farah S., Anderson D., Langer R. Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications—A Comprehensive Review // Adv. Drug Deliv. Rev. 2016. V. 107. P. 367–392.
9. Pavon C., Aldas M., Samper M., Motoc D., Ferrándiz S., López J. Mechanical, Dynamic-Mechanical, Thermal and Decomposition Behavior of 3D-Printed PLA Reinforced with CaCO3 Fillers from Natural Resources // Polymers. 2022. V. 14. P. 2646.
10. Cherkashina N., Kuprieva O., Pushkarskaya D., Kashibadze N., Shrubchenko L. Modification of buckwheat husk powder and creation of composite material on its basis // Physica Scripta. 2024. V. 99. P. 105921.
11. Cherkashina N., Pavlenko Z., Matveenko D., Domarev S., Pushkarskaya D., Ryzhikh D. Synthesis and Characteristics of Composite Material with a Plant-Based Filler // ChemEngineering. 2023. V. 7 (2). P. 38.

References

1. Sandeep R., Vijaykumar J., Nitin K., Tejinder S. Investigation of the effect of built orientation on mechanical properties and total cost of FDM parts. *Procedia materials science*, 2014, vol. 6, pp. 1625–1630.
2. Sztorch B., Brząkalski D., Pakuła D., Frydrych M., Spitalsky Z., Przekop R. Natural and Synthetic Polymer Fillers for Applications in 3D Printing—FDM Technology Area. *Solids*, 2022, vol. 3, pp. 508–548.
3. Kafle A., Luis E., Silwal R., Pan H., Shrestha P. 3D/4D Printing of Polymers: Fused Deposition Modeling (FDM), Selective Laser Sintering (SLS), and Stereolithography (SLA). *Polymers*, 2021, vol. 13, p. 3101.

4. Bhagia S., Agrawal R., Satlewal A., Durkovic J., Lagana R., Yoo C., Zhao X., Kunc V., pu Yunqiao, Ozcan S., Ragauskas A. Critical review of FDM 3D printing of PLA biocomposites filled with biomass resources, characterization, biodegradability, upcycling and opportunities for biorefineries. *Appl. Mater.Today,* 2021, vol. 24, p. 101078.
5. Shaffer S., Yang K., Vargas J., Prima M., Voit W. On reducing anisotropy in 3D printed polymers via ionizing radiation. *Polymer*, 2014, vol. 55 (23), pp. 5969–5979.
6. Akter M., Uddin M., Tania I. Biocomposites based on natural fibers and polymers: A review on properties and potential applications. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2022, vol. 41 (17–18), pp. 705–742.
7. Mastalygina E., Podzorova M., Pantyukhov P., Popov A. Fibers and Filaments from Polylactic Acid: Production Features, Structure, and Physical–Mechanical Properties, *Polym. Sci. Ser. D.,* 2024, vol. 17, pp. 181–186.
8. Farah S., Anderson D., Langer R. Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications – A Comprehensive Review. *Adv. Drug Deliv. Rev*, 2016, vol. 107, pp. 367–392.
9. Pavon C., Aldas M., Samper M., Motoc D., Ferrándiz S., López J. Mechanical, Dynamic-Mechanical, Thermal and Decomposition Behavior of 3D-Printed PLA Reinforced with CaCO3 Fillers from Natural Resources. *Polymers*, 2022, vol. 14, p. 2646.
10. Cherkashina N., Kuprieva O., Pushkarskaya D., Kashibadze N., Shrubchenko L. Modification of buckwheat husk powder and creation of composite material on its basis, *Physica Scripta*, 2024, vol. 99, p. 105921.
11. Cherkashina N., Pavlenko Z., Matveenko D., Domarev S., Pushkarskaya D., Ryzhikh D. Synthesis and Characteristics of Composite Material with a Plant-Based Filler. *ChemEngineering*, 2023, vol. 7 (2), p. 38.

Информация об авторах

Н. И. Черкашина — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник;
Д. В. Пушкарская — аспирант, младший научный сотрудник;
Е. В. Форова — инженер-исследователь;
Л. Ф. Шрубченко — инженер-исследователь.

Information about the authors

N. I. Cherkashina — DSc (Engineering), Leading Researcher;
D. V. Pushkarskaya — Postgraduate Student, Research Assistant;
E. V. Forova — Research Engineer;
L. F. Shrubchenko — Research Engineer.

Статья поступила в редакцию 23.06.2025; одобрена после рецензирования 07.07.2025; принята к публикации 21.07.2025.
The article was submitted 23.06.2025; approved after reviewing 07.07.2025; accepted for publication 21.07.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 169–172.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 169–172.

Научная статья
УДК 541.18
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.028

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА МЕЖФАЗНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ, САМОПРОИЗВОЛЬНО ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ В МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ ЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ

Елена Николаевна Голубина[1], Николай Федорович Кизим[2]
[1, 2]Новомосковский институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Новомосковск, Россия
[1]Elena-Golubina@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-1024-1687
[2]nphk@mail.ru, http://orcid.org/0000-0003-2109-2672

Аннотация
Определена энергия запрещенной зоны материала на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов металлов, самопроизвольно образующихся в межфазной области двух несмешивающихся жидкостей. Показано влияние природы металла и растворителя на энергию запрещенной зоны.
Ключевые слова:
энергия запрещенной зоны, самосборка, межфазный слой
Финансирование:
исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта «Лаборатория “умных” материалов и технологий», проект № FSSM-2024-0005.
Для цитирования:
Голубина Е. Н., Кизим Н. Ф. Оптические свойства материала межфазных образований, самопроизвольно формирующегося в межфазном слое гетерогенной жидкостной системы // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 169–172. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.028.

Original article

OPTICAL PROPERTIES OF THE MATERIAL OF INTERFACIAL FORMATIONS THAT IS SELF-ASSEMBLED IN A HETEROGENEOUS LAYER OF A LIQUID SYSTEM

Elena N. Golubina[1], Nicolay F. Kizim[2]
[1, 2]Novomoskovsk Institute of Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Russia
[1]Elena-Golubina@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-1024-1687
[2]nphk@mail.ru, http://orcid.org/0000-0003-2109-2672

Abstract
The band gap energy is determined for a material based on di-(2-ethylhexyl) phosphates of metals spontaneously formed in the interfacial region of two immiscible liquids. The influence of the nature of the metal and solvent on the band gap energy is shown.
Keywords:
band gap energy, self-assembly, interfacial layer
Financing:
The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the scientific project "Laboratory of Smart Materials and Technologies", project No. № FSSM-2024-0005.
For citation:
Golubina E. N., Kizim N. F. Optical properties of the material of interfacial formations that is self-assembled in a heterogeneous layer of a liquid system // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 169–172. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.028.

Введение

В последние годы свойства наноматериалов интенсивно изучаются благодаря существующим и/или потенциальным возможностям их применения во многих областях, таких как электроника, катализ, авиация, строительство и др.

Оптические свойства наноматериалов — поглощение, отражение и излучение света — сильно отличаются от свойств объемных материалов; зависят от размера наночастиц, формы и электронной структуры. Эти свойства можно настраивать, изменяя геометрические параметры наночастиц. Эффекты, зависящие от размера, становятся более заметными на наноуровне. Наночастицы золота или CdSe в стекле приводят к красной или оранжевой окраске. Полупроводниковые наночастицы и некоторые оксидно-полимерные нанокомпозиты проявляют флуоресценцию, показывающую синий сдвиг с уменьшением размера частиц [1].

Золотые коллоидные наночастицы отвечают за яркие красные цвета, серебряные частицы обычно желтые. Эти свойства представляли интерес на протяжении столетий, и впервые описаны в работе Майкла Фарадея [2].

В настоящее время возрос интерес к характеристике оптических свойств металлических наночастиц, которые изготавливаются с использованием таких методов, как литография наносфер, электронно-лучевая литография и т. д., которые позволяют производить четко определенные размеры и несферические формы без агрегации [3]. Кроме того, разработаны вариации классических методов мокрой химии, которые дают высокие выходы несферических частиц, особенно стержней [4] и треугольников [5]. Формы и размеры этих частиц охарактеризованы с помощью электронной и сканирующей зондовой микроскопии, а в некоторых случаях определены оптические свойства наночастиц. Однако часто существуют осложняющие факторы в понимании оптических свойств наночастиц, включая наличие слоя растворителя поверх частиц и частиц, которые находятся достаточно близко друг к другу. Хотя экстинкция, поглощение и рассеяние электромагнитного излучения по-прежнему являются основными методами изучения оптических свойств, представляют интерес и другие методы, например энергия запрещенной зоны.

Ранее [6; 7] нами были исследованы структурные и электрические свойства материала межфазных образований, самопроизвольно возникающего в переходной области экстракционной системы водный раствор соли РЗЭ — раствор ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в органическом растворителе. Показано, что электропроводность материалов межфазных образований, перенесенных на стеклянную пластинку, коррелирует с накоплением РЗЭ в переходном слое экстракционной системы.

Целью настоящей работы является оценка влияния природы металла и растворителя на энергию запрещенной зоны материала межфазных образований, формирующегося в динамическом межфазном слое гетерогенной жидкостной системы вода — соль металла — ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота — неводный растворитель.

Экспериментальная часть

При проведении экспериментов использовали соли *f*-элементов ($PrCl_3$, $HoCl_3$, $GdCl_3$, $YbCl_3$) и *d*-элементов ($AlCl_3$, $BaCl_2$, $ZnCl_2$), разбавители (гептан, тетрахлорметан и толуол) квалификации х. ч., ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) фирмы Aldrich.

В цилиндрическую ячейку с площадью межфазной поверхности 14,18 см^2 наливали 8 мл водного раствора соли металла. Затем осторожно по стенке ячейки приливали 2 мл раствора стеариновой кислоты в разбавителе. Через заданные промежутки времени стеклянную пластинку размером 3 × 2,5 см опускали узким торцом через границу двух несмешивающихся жидкостей, выдерживали 20 с и извлекали из системы. Адгезированный материал высушивали на воздухе. На спектрофотометре ПЭ-5400УФ фиксировали зависимость оптической плотности от длины волны. В спектрофотометре первая ячейка являлась пустой (для стандартизации светового потока), вторая — стеклянная пластинка, а третья — стеклянная пластинка с адгезированным материалом межфазных образований. Для определения края оптического пропускания экстраполировали соответствующую область спектра наклонной прямой и находили $\lambda_{гр}$ в точке ее пересечения с осью абсцисс.

Энергию запрещенной зоны рассчитывали по уравнению Планка

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda_{гр}} \cdot N_A \cdot$$

Статистическая обработка данных показала воспроизводимость полученных результатов, погрешность не превышала 10 %.

Результаты и обсуждение

При контакте двух несмешивающихся жидкостей, в одной из которых есть катионы металла, а в другой — молекулы ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, происходит химическая реакция, в результате которой образуется средняя соль, нерастворимая ни в водной, ни в органической фазах и способная накапливаться в динамическом межфазном слое. Она может быть легко извлечена из системы методом, аналогичным методу Ленгмюра — Блоджет.

Представленные на рис. 1 результаты показывают, что ширина запрещенной зоны зависит от размера атома, который увеличивается по группе и уменьшается по периоду Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. По мере перехода от лантана к лютецию наблюдается лантаноидое сжатие и энергия запрещенной зоны снижается. Низкие значения для ди-(2-этилгексил)фосфата гадолиния можно объяснить «проскоком» электрона на 5d подуровень, поэтому его атомный радиус будет больше, чем атомный радиус других исследованных в данной работе РЗЭ.

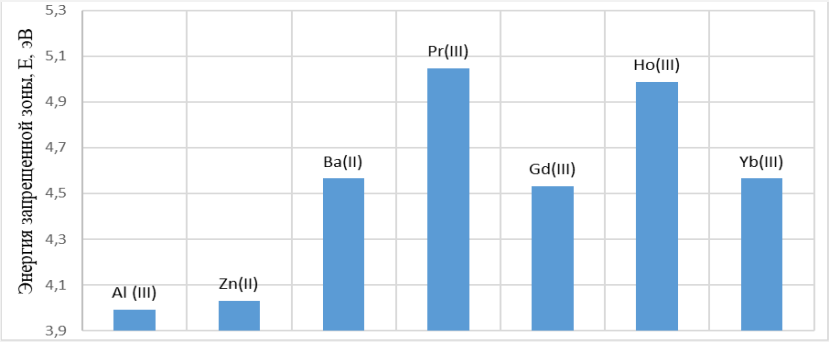


Рис. 1. Влияние природы металла на энергию запрещенной зоны.
Система 0,1 М водный раствор хлорида металла pH = 5,3 / 0,1 М ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота в толуоле. Материал извлечен из межфазного слоя через 50 мин от начала опыта

При замене в системе неводного растворителя с толуола на гептан энергия запрещенной зоны изменяется (рис. 2), что обусловлено изменением полярности растворителя. В случае использования в качестве растворителя толуола образующиеся материалы межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата металла являются гелеобразными. В случае использования в качестве растворителя гептана материал межфазных образований, гелеобразный, не являющийся однородным, прослеживаются участки с кристаллической структурой.

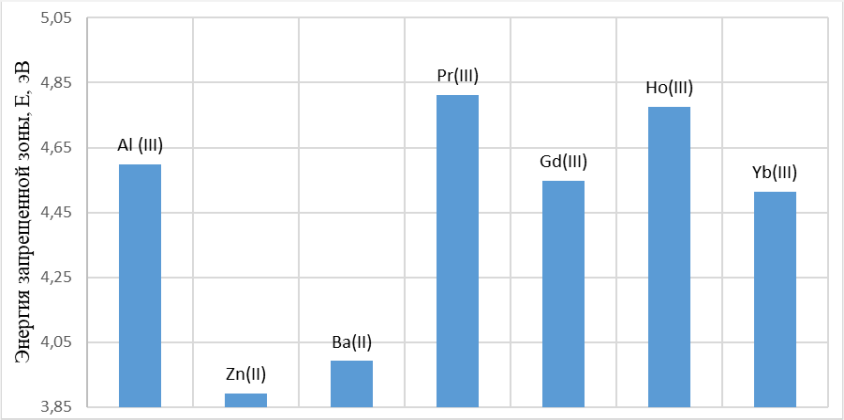


Рис. 2. Влияние природы металла на энергию запрещенной зоны.
Система 0,1 М водный раствор хлорида металла pH = 5,3 / 0,1 М ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота в гептане. Материал извлечен из межфазного слоя через 50 мин от начала опыта

Для объяснения оптических свойств используют потенциал ионизации, который связан с числом атомов. При увеличении числа атомов работа выхода падает, стремясь к предельному значению, соответствующему работе выхода для образцов обычных размеров. Оказалось, что изменение $A_{вых}$ с диаметром частицы d можно описать формулой:

$$A_{вых} = A_{вых0} + 2Ze^2/d,$$

где $A_{вых0}$ — работа выхода для образцов обычных размеров; Z — заряд атомного ядра; e — заряд электрона.

Выводы

Определена энергия запрещенной зоны материала межфазных образований, самопроизвольно возникающего в динамическом межфазном слое гетерогенной жидкостной системы вода — соль металла — ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота — неводный растворитель. Показана, что энергия запрещенной зоны материала межфазных образований зависит от природы металла и растворителя.

Список источников

1. Sneha Mohan Bhagyaraj, Oluwatobi Samuel Oluwafemi Chapter 1 — Nanotechnology: The Science of the Invisible // Synthesis of Inorganic Nanomaterials. Advances and Key Technologies. Micro and Nano Technologies. 2018. P. 1–18.
2. Faraday M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1857. V. 147. P. 145–181.
3. K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment // J. Phys. Chem. B 2003. V. 107, № 3. P. 668–677.
4. Hwang Won-Mi, Lee Chang-Youl, Boo Doo-Wan. Choi Joong-Gill. Separation of Nanoparticles in Different Sizes and Compositions by Capillary Electrophoresis // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2003. V. 24, № 5. P. 684–686.
5. Jin R., Cao Y., Mirkin C. A., Kelly K. L., Schatz G. C., Zheng J.-G. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms // Science. 2001. V. 294. P. 1901–1903.
6. Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н., Чекмарев А. М. Свойства материала, образующегося в переходном слое экстракционной системы при извлечении редкоземельных элементов // Журн. физич. химии. 2013. Т. 87, № 3. С. 517–522.
7. Голубина Е. Н., Кизим Н. Ф. Межфазный синтез: морфология, структура и свойства межфазных образований в системах жидкость-жидкость // Журн. физич. химии. 2021. Т. 95, № 4. С. 508–528.

References

1. Sneha Mohan Bhagyaraj, Oluwatobi Samuel Oluwafemi Chapter 1 — Nanotechnology: The Science of the Invisible. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials. Advances and Key Technologies. Micro and Nano Technologies*, 2018, pp. 1–18.
2. Faraday M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1857, V. 147, pp. 145–181.
3. K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B*, 2003, V. 107, no. 3, pp. 668–677.
4. Hwang Won-Mi, Lee Chang-Youl, Boo Doo-Wan. Choi Joong-Gill. Separation of Nanoparticles in Different Sizes and Compositions by Capillary Electrophoresis. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2003, V. 24, no. 5, pp. 684–686.
5. Jin R., Cao Y., Mirkin C. A., Kelly K. L., Schatz G. C., Zheng J.-G. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science*, 2001, V. 294, pp. 1901–1903.
6. Kizim N. F., Golubina E. N., Chekmarev A. M. Properties of the Material Spontaneously Formed in Interfacial Layer of System at Extraction of Rare Earth Elements. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2013, V. 87, no. 3, pp. 502–507.
7. Golubina E. N, Kizim N. F. Interfacial Synthesis: Morphology, Structure, and Properties of Interfacial Formations in Liquid–Liquid Systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2021, V. 95, № 4, pp. 659–676.

Информация об авторах

Е. Н. Голубина — доктор химических наук, профессор;
Н. Ф. Кизим — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой фундаментальной химии.

Information about the authors

E. N. Golubina — DSc (Chemistry), Professor;
N. F. Kizim — DSc (Chemistry), Professor, Head of the Department of Fundamental Chemistry.

Статья поступила в редакцию 03.06.2025; одобрена после рецензирования 24.06.2025; принята к публикации 08.07.2025.
The article was submitted 03.06.2025; approved after reviewing 24.06.2025; accepted for publication 08.07.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 173–178.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 173–178.

Научная статья
УДК 54-19+546.654+544.653.3+544.653.1+661.53+546.173
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.029

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ LaCoSi, LaCuSi И ТЕСТИРОВАНИЕ ЕГО В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА NH_3

Сергей Николаевич Нестеренко[1], Ирина Игоревна Кузнецова[2], Илья Владимирович Чернышев[3], Дмитрий Юрьевич Культин[4], Ольга Константиновна Лебедева[5], Леонид Модестович Кустов[6, 7]
[1–6]Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия
[7]Институт органической химии Российской академии наук, Москва, Россия
[1]snnest@gmail.com
[2]kuznetsowair@yandex.ru, http://orcid.org/0000-0002-8399-6821
[3]il86.chernyshev@gmail.com
[4]dkultin@general.chem.msu.ru, http://orcid.org/0000-0002-5866-5510
[5]lebedeva@general.chem.msu.ru, http://orcid.org/0000-0003-2333-660X
[6]lmk@ioc.ac.ru, http://orcid.org/ 0000-0003-2312-3583

Аннотация

В работе были получены функциональные материалы на основе интерметаллидов (ИМС) LaCoSi, LaCuSi и проведено их тестирование в электрокаталитической реакции синтеза NH_3. Для синтеза сплавов был использован метод дуговой плавки в атмосфере аргона. Установлено, что при использовании в качестве катода сплава на основе ИМС LaCuSi преимущественной реакцией является восстановление нитратов. При использовании в качестве катода сплава ИМС LaCoSi одновременно происходят реакции восстановления аммиака из нитратов и реакция выделения водорода.

Ключевые слова:

La-содержащие интерметаллиды, синтез аммиака, восстановление нитратов, электрокатализ, зеленая химия, многокомпонентный сплав как катализатор

Благодарности:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00488, https://rscf.ru/project/25-29-00488/.

Финансирование:

грант Российского научного фонда № 25-29-00488.

Для цитирования:

Синтез функционального материала на основе интерметаллидов LaCoSi, LaCuSi и тестирование его в электрокаталитической реакции синтеза NH_3 / С. Н. Нестеренко [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 173–178. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.029.

Original article

SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MATERIAL BASED ON LaCoSi, LaCuSi INTERMETALLICS AND ITS TESTING IN THE ELECTROCATALYTIC REACTION OF NH_3 SYNTHESIS

Sergey N. Nesterenko[1], Irina I. Kuznetsova[2], Ilja V. Chernyshev[3], Dmitry Yu. Kultin[4], Olga K. Lebedeva[5], Leonid M. Kustov[6, 7]
[1–6]Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
[7]N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[1]snnest@gmail.com
[2]kuznetsowair@yandex.ru, http://orcid.org/0000-0002-8399-6821
[3]il86.chernyshev@gmail.com
[4]dkultin@general.chem.msu.ru, http://orcid.org/0000-0002-5866-5510
[5]lebedeva@general.chem.msu.ru, http://orcid.org/0000-0003-2333-660X
[6]lmk@ioc.ac.ru, http://orcid.org/ 0000-0003-2312-3583

Abstract

Functional materials based on LaCuSi, LaCoSi intemetallic compounds (IMC) were synthesized and tested in the electrocatalytic reaction of NH_3 synthesis. The method of arc melting in an argon atmosphere was used to synthesize the alloys. It has been found that the reduction of nitrates is the main reaction, when using LaCuSi-IMC alloy as a cathode. When LaCoSi-IMC alloy is used as a cathode, ammonia reduction reactions from nitrates and a hydrogen release reaction occur simultaneously.

Keywords:
La-intermetallic compounds, synthesis of ammonia, nitrate reduction, electrocatalysis, sustainable chemistry, multicomponent alloy catalyst
Acknowledgments:
The research was carried out at the expense of the grant of Russian Science Foundation (RSF) No 25-29-00488, https://rscf.ru/en/project/25-29-00488/.
Funding:
The grant of Russian Science Foundation (RSF) No 25-29-00488.
For citation:
Synthesis of functional material based on LaCoSi, LaCuSi intermetallics and its testing in the electrocatalytic reaction of NH_3 synthesis / S. N. Nesterenko [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 173–178. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.029.

Введение

К процессам, относящимся к области водородной энергетики, в современной научной литературе относят не только непосредственно реакции синтеза водорода (так называемого «коричневого», «голубого» и «зеленого» водорода в зависимости от способа получения) и синтеза переносчиков водорода (например, так называемые LOHC (liquid organic hydrogen carriers), жидкие органические носители водорода) [1], но и реакции с непосредственным участием водорода (молекулярного или атомарного, адсорбированного на поверхности катализатора) для получения ценных органических или неорганических продуктов.

Эта тенденция нашла отражение в ряде масштабных обзоров под авторством известных российских ученых [2; 3]. Так, в работе [2] А. Л. Максимов и И. П. Белецкая подчеркивают, что электрокатализ не требует использования окисляющих или восстанавливающих реагентов, что делает реакцию более экологичной, при этом процессы могут проводиться при атмосферном давлении и умеренных температурах. В обзоре [3] упоминают, что в работах по электрохимическому восстановлению азота основные усилия направлены на подбор материала электрода, который определяет кинетические барьеры конкурирующих реакций восстановления воды до водорода или азота до аммиака на поверхности электрода.

Интерметаллические соединения (ИМС), которые имеют упорядоченную структуру активных центров с регулируемой электронной структурой и размером атомного ансамбля, могут быть использованы для создания катализаторов с высокими практическими характеристиками, в том числе для сложных и экологически чистых электрохимических реакций, таких как восстановление азота (NRR), нитратов (NO_3RR) и нитритов (NO_2RR), которые потенциально могут заменить промышленный процесс Габера — Боша. Актуальной задачей является разработка эффективных электрокатализаторов с использованием дешевых неблагородных металлов с частичной или полной заменой благородных металлов [4]. Для достижения этой цели предлагается использовать ИМС на основе неблагородных металлов или с добавлением некоторых благородных металлов для поддержания высокой эффективности [5].

В этой работе впервые были использованы ИМС на базе лантана, был проведен синтез и тестирование в реакции NO_3RR.

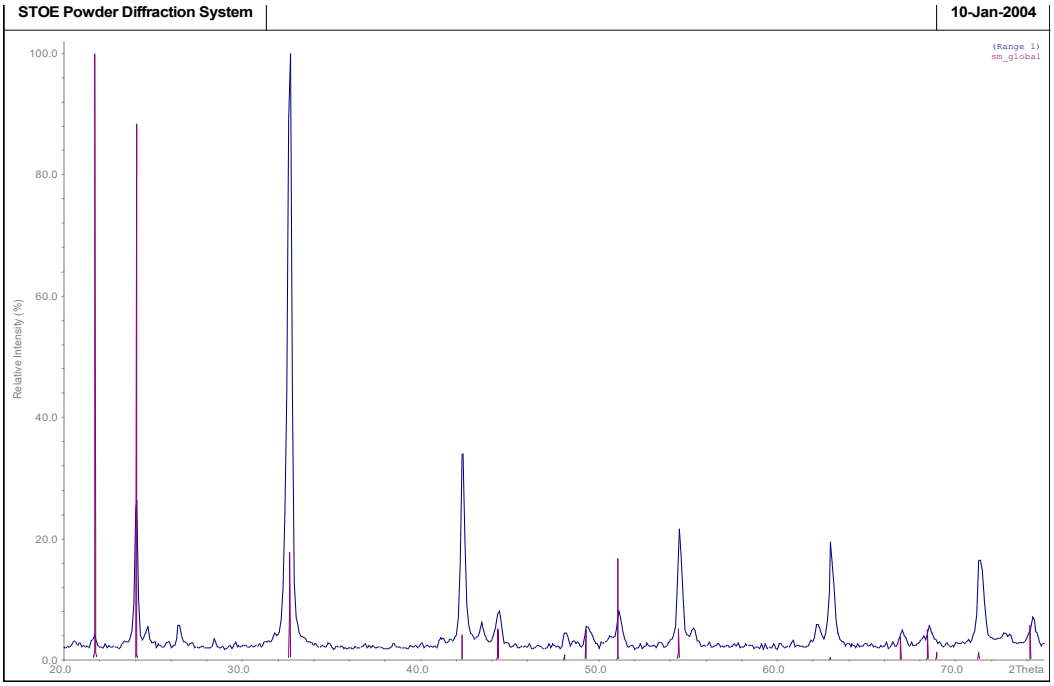
Результаты

Для синтеза образцов были использованы металлы: кобальт (99,95 мас. % Co), лантан (99,8 мас. % La), медь (99,999 мас. % Cu) и монокристаллический кремний (99,999 % Si). Ввиду склонности к окислению лантан взвешивали в последнюю очередь, а кобальт, наоборот, первым, поскольку он труднее поддается обработке. Взвешивание производили на весах VIBRA HTR-220CE с точностью до 0,1 мг.

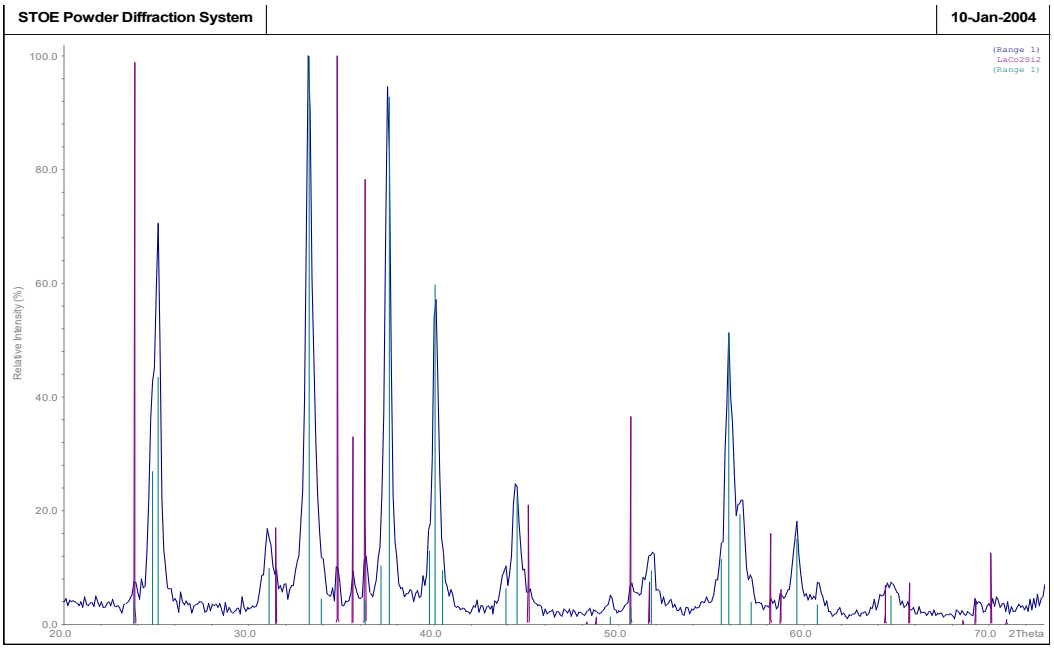
Образцы были получены с помощью дуговой плавки в атмосфере аргона на установке АМ-200. Цирконий (геттер) был использован для поглощения оставшегося кислорода и других газов (H_2O, N_2). Для достижения более полной гомогенности сплавов образцы трижды переворачивали и переплавляли. Контроль массы образцов после сплавления показал, что потери при плавке не превышали 1 мас. %.

Все полученные сплавы подвергли изотермической обработке для достижения равновесного состояния при 800 °C. Предварительно взвешенные слитки сплавов поместили в кварцевые ампулу, которую сначала вакуумировали, а затем заполнили аргоном под давлением 250 мм рт. ст. (для создания инертной атмосферы). Чтобы исключить возможное контактное взаимодействие образцов при высокой температуре между собой, их изолировали друг от друга с помощью кусочков кварца. Для термообработки (ТО) использовали трубчатую электрическую печь с регулятором температуры (точность ±5 °C). Время ТО при 800 °C составило 720 ч. Для фиксации полученных равновесных состояний сплавы резко охладили путем сбрасывания в воду (закалка).

Съемка РФА для образцов проводилась на автодифрактометре STOE STADI-P (Ge-монохроматор, излучение CuKα1, λ = 1,54056 Å). Идентификация фаз и расшифровка рентгенограмм проводились путем сопоставления теоретических и экспериментальных данных (рис. 1). Кристаллографические данные для ИМС LaCoSi и LaCuSi были взяты из литературы (табл. 1).



а



б

Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных сплавов:
а — система La–Cu–Si, на рисунке изображены: экспериментальная рентгенограмма (синий график) и теоретическая для LaCuSi (фиолетовый график); *б* — система La–Co–Si, на рисунке изображены: экспериментальная рентгенограмма (синий график) и теоретические для LaCoSi и $LaCo_2Si_2$ (фиолетовый и зеленый графики соответственно)

Таблица 1

Результаты РФА сплавов La33.33Co33.33Si33.33 и La33.33Co33.33Si33.33

ИМС	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*V*, Å^3	Лит.
LaCoSi	4,0724(7)	4,0724(7)	7,1768(15)	119,02(3)	
LaCoSi лит.	4,069	4,068	7,17	118,90	база PF
LaCuSi	4,2680 (14)	4,0336(10)	8,1670(22)	128,837 (6)	
LaCuSi лит.	4,268	4, 268	8,167	128,8	база PF

Примечание. Лит.: данные получены из базы PAULING FILE (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd0535655).

Как видно из рис. 1 и табл. 1, результаты рентгенофазового анализа сплава La33.3Cu33.3Si33.33 показывают отличное совпадение экспериментальной дифрактограммы с теоретической для ИМС LaCuSi, полученной на основании данных литературы (см. рис. 1, *а*), однако на дифрактограмме присутствуют несколько дополнительных рефлексов, что говорит о наличии следовых количеств дополнительных фаз, идентифицировать которые не удается вследствие низкой интенсивности. Сплав La33.3Co33.3Si33.3 характеризуется наличием (менее 5 %) еще одного тройного ИМС — $LaCo_2Si_2$ помимо основной фазы LaCoSi (см. рис. 1, *б*).

Для оценки активности образцов-катализаторов в электрохимической реакции восстановления нитратов до аммиака (NO_3RR) была проведена линейная вольтамперометрия при скорости изменения потенциала 50 мВ/с в электролите (1 М NaOH) с добавлением или без добавления 10 ммоль/л $NaNO_3$. Результаты представлены на рис. 2 и 3.

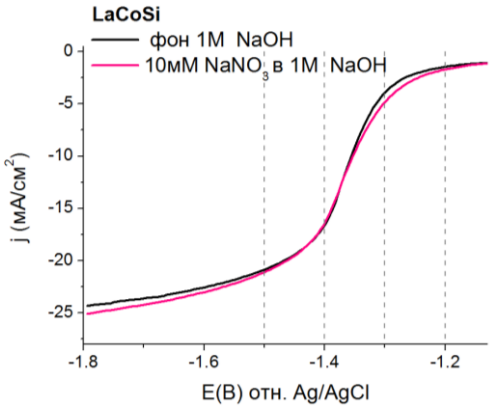


Рис. 2. Линейные вольтамперограммы образца LaCoSi в электролитах 1 М NaOH (фон) и в присутствии 10 мМ $NaNO_3$ при скорости развертки потенциала 50 мВ·с$^{-1}$

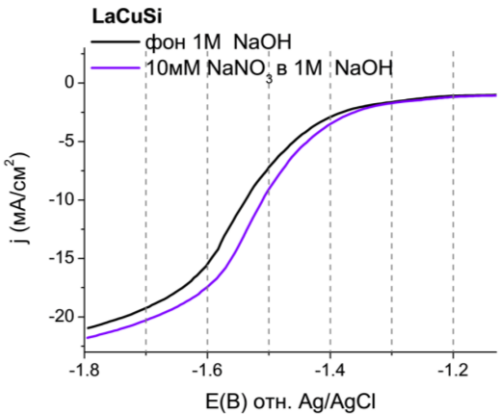


Рис. 3. Линейные вольтамперограммы образца LaCuSi в электролитах 1 М NaOH (фон) и в присутствии 10 мМ $NaNO_3$ при скорости развертки потенциала 50 мВ·с$^{-1}$

Для сплава LaCoSi значение катодного тока (см. рис. 2) для кривой без NO_3^- и с добавлением в электролит NO_3^- почти совпадает. Это указывает на то, что реакция восстановления нитратов идет медленно, в то время как реакция выделения водорода является преимущественным процессом. Сплав LaCoSi имеет низкую каталитическую активность в реакции восстановления нитратов до аммиака, сплав LaCuSi проявляет себя как более активный катализатор процесса (см. рис. 3), для которого максимальная Фарадеевская эффективность достигла 21,5 % при потенциале -1,7 В отн. Ag/AgCl. Результаты и расчеты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения выхода по току (Фарадеевской эффективности, %) образцов-катализаторов в реакции электрокаталитического восстановления нитрат-ионов до аммиака

Образец	Потенциал проведения NO_3RR (*E* отн. Ag/AgCl)						
	-1,1 В	-1,2 В	-1,3 В	-1,4 В	-1,5 В	-1,6 В	-1,7 В
LaCoSi	1,0 ± 1,0	5,7 ± 3,0	6,5 ± 1,0	9,6 ± 1,0	7,2 ± 1,0	—	—
LaCuSi	—	2,0 ± 2,0	7,1 ± 5,0	10,1 ± 5,0	18,5 ± 2,0	18,6 ± 2,0	21,5 ± 2,5

Выводы

1. Были получены функциональные материалы на основе интерметаллидов LaCoSi, LaCuSi и проведено их тестирование в электрокаталитической реакции синтеза NH_3.

2. При использовании в качестве катода сплава LaCuSi преимущественной реакцией является восстановление нитратов.

3. При использовании в качестве катода сплава LaCoSi одновременно происходят реакции восстановления аммиака из нитратов и реакция выделения водорода.

Список источников

1. Lebedeva O., Kultin D., Kalenchuk A., Kustov L. Advances and prospects in electrocatalytic hydrogenation of aromatic hydrocarbons for synthesis of “loaded” liquid organic hydrogen carriers // Current Opinion in Electrochemistry. 2023. Vol. 38. P. 101207. doi:10.1016/j.coelec.2022.101207.
2. Максимов А. Л. , Белецкая И. П. Диоксид углерода и «метанольная» экономика: достижения в каталитическом синтезе метанола из CO_2 // Усп. хим., 93:1 (2024), RCR5101. doi:10.59761/RCR5101.
3. Пермяков Е. А. , Коган В. М. Каталитическая конверсия изоэлектронных молекул CO и N2 в присутствии водорода // Усп. хим., 92:10 (2023), RCR5094. doi:10.59761/RCR5094.
4. Liu D. et al. Recent Advances in Electrocatalysts for Efficient Nitrate Reduction to Ammonia // Adv. Funct. Materials. 2023. Vol. 33, № 43. P. 2303480. doi:10.1002/adfm.202303480.
5. Kuznetsova I., Kultin D., Lebedeva O., Nesterenko S., Murashova E., Kustov L. Intermetallic Compound and Solid Solutions of $Co_{75}Me_{25}$ (Me: Si, Fe, Cr) as Catalysts for the Electrochemical Reaction of Nitrate Conversion to Ammonia // Int. J. Mol. Sci. 2025. Vol. 26, № 4. P. 1650. doi:10.3390/ijms26041650.

References

1. Lebedeva O., Kultin D., Kalenchuk A., Kustov L. Advances and Prospects in Electrocatalytic Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons for Synthesis of “Loaded” Liquid Organic Hydrogen Carriers. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2023, 38, 101207. doi:10.1016/j.coelec.2022.101207.
2. Maximov A. L., Beletskaya I. P. Carbon Dioxide and “Methanol” Economy: Advances in the Catalytic Synthesis of Methanol from CO_2. *Russ. Chem. Rev.,* 2024, 93, RCR5101. doi:10.59761/RCR5101. (In Russ.).
3. Permyakov E. A., Kogan V. M. Catalytic Conversion of Isoelectronic CO and N_2 Molecules in the Presence of Hydrogen. *Russ. Chem. Rev.,* 2023, 92, RCR5094. doi:10.59761/RCR5094. (In Russ.).
4. Liu D., Qiao L., Peng S., Bai H., Liu C., Ip W. F., Lo, K. H., Liu, H., Ng, K. W., Wang, S. Recent Advances in Electrocatalysts for Efficient Nitrate Reduction to Ammonia. *Adv. Funct. Materials*, 2023, 33, 2303480. doi:10.1002/adfm.202303480.

5. Kuznetsova I., Kultin D., Lebedeva O., Nesterenko S., Murashova E., Kustov L. Intermetallic Compound and Solid Solutions of Co75Me25 (Me: Si, Fe, Cr) as Catalysts for the Electrochemical Reaction of Nitrate Conversion to Ammonia. *Int. J. Mol. Sci.*, 2025, 26, 1650, doi:10.3390/ijms26041650.

Информация об авторах

С. Н. Нестеренко — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, доцент;
И. И. Кузнецова — кандидат химических наук, научный сотрудник;
И. В. Чернышев — аспирант;
Д. Ю. Культин — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, доцент;
О. К. Лебедева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент;
Л. М. Кустов — доктор химических наук, руководитель лаборатории, профессор.

Information about the authors

S. N. Nesterenko — PhD (Chemistry), Leading Researcher, Associate Professor;
I. I. Kuznetsova, — PhD (Chemistry), Researcher;
I. V. Chernyshev— Graduate Student;
D. Yu. Kultin — PhD (Chemistry), Leading Researcher, Associate Professor;
O. K. Lebedeva — PhD (Chemistry), Senior Researcher, Associate Professor;
L. M. Kustov — DSc (Chemistry), Head of the Laboratory, Professor.

Статья поступила в редакцию 06.30.2025; одобрена после рецензирования 21.07.2025; принята к публикации 04.08.2025.
The article was submitted 0630.2025; approved after reviewing 21.07.2025; accepted for publication 04.08.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 179–184.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 179–184.

Научная статья
УДК 541.45:666.151
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.030

ПОЛУЧЕНИЕ ОРТОСИЛИКАТА ВИСМУТА МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

Володя Вазгенович Баграмян[1], Татьяна Сергеевна Азатян[2], Николай Бабкенович Князян[3], Татевик Васаковна Григорян[4], Алхас Агабековна Казарян[5], Венера Рафиковна Арутюнян[6], Аида Мартиновна Асланян[7], Лида Камоевна Кочарян[8], Агапи Артур Петросян[9], Анаит Алексановна Саргсян[10]

[1–10]Институт общей и неорганической химии имени М. Г. Манвеляна Национальной академии наук Республики Армения, Ереван, Армения
[1]v_bagramyan@mail.ru
[2]tatiana.azatian@gmail.com
[3]knigo51@mail.ru
[4]tatev1984@mail.ru
[5]alxas88@mail.ru
[6]venerain@rambler.ru
[7]aidaaaslanyan@mail.ru
[8] lidaqocharyan@mail.ru
[9] agapipetrosyan50@gmail.com
[10]asargis@mail.ru

Аннотация

Разработан микроволновый метод синтеза силиката висмута. Определены характеристики синтезированного продукта. На основе физико-химических исследований установлено, что микроволновый синтез силиката висмута из водорастворимых солей исходных компонентов способствует образованию нанодисперсного порошка силиката висмута. При температурном интервале 700–800 °C получаются кристаллические фазы силикатов висмута составов Bi_2SiO_5, $Bi_4Si_2O_{12}$ и Bi_2SiO_{20}.

Ключевые слова:

микроволновая обработка, силикат висмута, кристаллические фазы, радиационная защита

Финансирование:

исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке Республики Армения в рамках научного проекта 21T-1D146.

Для цитирования:

Получение ортосиликата висмута микроволновым методом / В. В. Баграмян [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 179–184. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.030.

Original article

SYNTHESIS OF BISMUT ORTHOSILICATE BY MICROWAVE METHOD

Volodya V. Baghramyan[1], Tatyana S. Azatyan[2], Nikolaj B. Knyazyan[3], Tatevi V. Grigoryan[4], Alxas A. Khazaryan[5], Venera R. Arutyunyan[6], Aida M. Aslanyan[7], Lida K. Kocharyan[8], Agapi A. Petrosyan[9], Anahit A. Sargsyan[10]

[1–10]M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS, Yerevan, Armenia
[1]v_bagramyan@mail.ru
[2]tatiana.azatian@gmail.com
[3]knigo51@mail.ru
[4]tatev1984@mail.ru
[5]alxas88@mail.ru
[6]venerain@rambler.ru
[7]aidaaaslanyan@mail.ru
[8] lidaqocharyan@mail.ru
[9] agapipetrosyan50@gmail.com
[10]asargis@mail.ru

Abstract

A microwave method for synthesizing bismuth silicate has been developed. The characteristics of the synthesized product have been determined. Based on physicochemical studies, it has been established that microwave synthesis of bismuth silicate from water-soluble salts of the initial components promotes the formation of nanodispersed bismuth silicate powder. At a temperature range of 700–800 °C, a crystalline phase of bismuth silicate of the compositions Bi_2SiO_5, $Bi_4Si_2O_{12}$ and Bi_2SiO_{20} is obtained.

Keywords:

microwave treatment, bismuth silicate, crystalline phases, radiation protection

Funding:

The study was carried out with the financial support of the Science Committee of the Republic of Armenia within the framework of the scientific project 21T-1D146.

For citation:

Synthesis of bismuth orthosilicate by microwave method / V. V. Baghramyan [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 179–184. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.030.

В настоящее время без новых материалов невозможно развитие многих отраслей промышленности — авиационной, электроэнергетики, машиностроения, строительства, медицины, приборостроения, электроники и др. В частности, композиционные материалы на основе силиката висмута — хорошо известные соединения, которые в последнее время привлекают интерес исследователей из-за своих особых свойств. Материалы на основе силикатов висмута перспективные материалы для замены токсичного свинца, используемого в сцинтилляторах, гамма-экранах и экологически чистых бессвинцовых сегнетоэлектриках, для радиационной защиты, они могут улучшать защитные свойства при излучении [1–4].

На сегодняшний день силикаты висмута могут быть синтезированы различными методами, причем наиболее часто используются методы, основанные на твердофазных реакциях при температурах, выше температур плавления силикатов висмута (>900 ºС), такие как метод Бриджмена, Чохральского, метод твердофазных реакций, а также гидротермальный [5–7], сольвотермический [8; 9], золь-гель [10], темплатный [11], метод Печини, или метод соосаждения с последующей гидротермальной обработкой.

Новые методы получения силиката висмута могут расширить область их применения, а также предоставить лучшие альтернативы в существующих областях исследований. Перспективным методом является микроволновая (МВ) химия, которая открывает новые возможности в технологии синтеза [12; 13]. МВ обработка — эффективный способ получения неорганических материалов благодаря равномерному и быстрому нагреву реакционной смеси по всему объему, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса.

Цель работы — разработка микроволнового метода получения силиката висмута из водных растворов метилсиликата натрия и нитрата висмута.

Экспериментальная часть

Для синтеза силиката висмута использованы растворы $Bi(NO_3)_3$ марки «хч» и силиката натрия Na_2SiO_3, полученного гидротермально-микроволновым методом [13]. Синтез силиката висмута (Bi_2SiO_5) осуществляли в МВ-печи “CE1073AR” (частота микроволн — 2,45 ГГц, выходная мощность — 600 Вт) в открытой колбе из пирексового стекла, снабженной обратным холодильником и мешалкой.

Колбу объемом 1 л загружали исходными растворами: 200 мл нитрата висмута (0,5 моль/л) и 300 мл силиката натрия (0,5 моль/л), температура реакции 95–100 ºС, время 30 мин. Исходные вещества взяты в молярных соотношениях 2:3 с целью получения соединения состава Bi_2SiO_5. Полученный осадок — силикат висмута — отфильтровывали и многократно промывали дистиллированной водой (70–80 ºС) для удаления ионов Na^+ и NO_3^{-2} и сушили при 120 ºС. Для получения кристаллической фазы силиката висмута проводили термообработку образцов в электрической печи марки LHT 08/17 фирмы “Nabertherm” при температурах 600, 700 и 800 ºС в течение 2 ч. Состав исходных и конечных продуктов определяли физико-химическими методами анализа (весовым, спектроскопическим, фотоколориметрическим, пламенно-фотометрическим). Рентгенофазовый анализ проводили порошковым методом на дифрактометре

URD 63, CuKα-излучение, дифференциально-термический и термогравиметрический анализ — на приборе «Дериватограф» Q 1500. ИК-спектры образцов в области 400–4 000 см$^{-1}$ получены на Фурье-ИК-спектрометре Cary 630.

Результаты и обсуждение

МВ методом из растворов нитрата висмута и силиката натрия синтезирован силикат висмута. Он представляет собой белый, тонкодисперсный порошок. Химический анализ показал, что состав полученного вещества соответствует эмпирической формуле $Bi_2SiO_5 \cdot nH_2O$, влажность 75–80 %, а после сушки — до 5 %. Рентгенофазовый и ИК спектроскопический анализы показали, что синтезировано мелкодисперсное аморфное химическое соединение — силикат висмута.

На рисунке 1 представлены ИК-спектры высушенного (1-1) и термобработанного 1-(2) образцов. Анализ этих спектров показывает, что исходный образец (1-1) характеризуется наличием широкой полосы поглощения в области частот 2 800–3 700 см$^{-1}$ и узкой полосы при 1 622 см$^{-1}$, относящихся соответственно к валентным и деформационным колебаниям ОН-групп. После обработки этих образцов при 800 °С (кривая *2*) полосы поглощения ОН-групп в областях, связанных с адсорбированной водой и слабосвязанными гидроксилами, исчезают. Поглощение в области 829–968 см$^{-1}$ с максимумами 958, 968 см$^{-1}$ (рис. 1, *1*) и 829 см$^{-1}$ (рис. 1, *2*) — сильные полосы, соответствуют асимметричным валентным колебаниям Si–O связей в SiO_4 тетраэдрах, характерных для силикатных структур. Поглощение при 633 см$^{-1}$ обусловлено деформационными колебаниями Si–O–Si. Полосы поглощения в области 440–481 см$^{-1}$ с максимумами при 475 и 481 см$^{-1}$ вызваны колебаниями Bi–O связей в Bi_2SiO_5; 475 см$^{-1}$ также характерно для колебаний связи Bi–O. Поглощение при 1 323 см$^{-1}$ — возможно, деформационные колебания групп, связанных с Bi–O или Si–O структурами. Таким образом, пики ниже 1 000 см$^{-1}$ типичны для Si–O и Bi–O колебаний, указывают на структуру Bi_2SiO_5 с SiO_4 тетраэдрами и BiO полиэдрами [14–18].

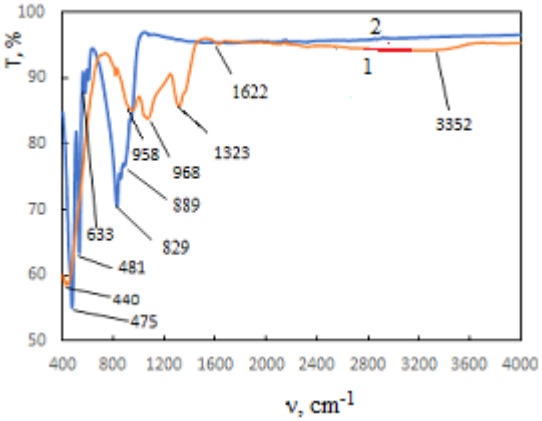


Рис. 1. ИК-спектры высушенных и термообработанных образцов $Bi_2SiO_5 \cdot nH_2O$: *1* — 120 °С; *2* — 800 °С

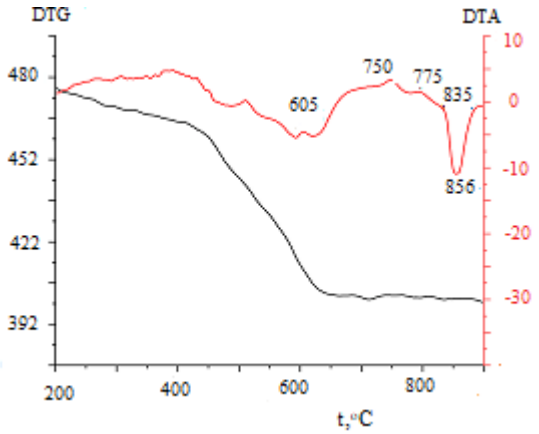


Рис. 2. Термограмма образца $Bi_2SiO_5 \cdot nH_2O$

Результаты термического анализа высушенных образцов $Bi_2SiO_5 \cdot nH_2O$ приведены на рис. 2. Эндотермические эффекты обусловлены постепенным удалением воды. Широкий температурный интервал удаления воды указывает на то, что вода в синтезированных гидросиликатах находится в структурно неэквивалентных позициях. Как видно из приведенной термограммы, в режиме непрерывного повышения температуры до 600 °С исследуемый образец теряет адсорбционную воду, что приводит к перестройке структуры. Анализ кривых потерь массы образцов указывает на то, что структурно связанная вода удаляется при более высоких температурах. Потеря массы образца — вследствие удаления адсорбированной и кристаллизационной воды и дегидратации гидроксида

висмута (удаление физически и химически связанной воды). До температуры 600 °С происходит уплотнение аморфной Bi–Si–O матрицы. По данным DTA и рентгенофазового анализов, экзоэффекты в температурном интервале 600–800 ºС обусловлены твердофазным превращением — кристаллизацией образцов — формированием кристаллитов Bi_2SiO_5, $Bi_4Si_2O_{12}$ и Bi_2SiO_{20}. При 855 ºС идет разрушение кристаллической решетки, образование жидкой фазы — плавление силикатов висмута, что фиксируется выраженным эндотермическим эффектом на DTA.

Образование кристаллической фазы силиката висмута при температуре 600–800 ºС подтверждает рентгенофазовый анализ (рис. 3). Таким образом, МВ методом в жидкой фазе синтезирован аморфный силикат висмута $Bi_2SiO_5 \cdot nH_2O$. Продукт после сушки при 110–120 ºС представляет собой мелкий, аморфный белый прошок. При 600 ºС появляются зародыши кристаллической фазы, которые исчезают при 855 ºС, что обусловлено плавлением силикатов висмута.

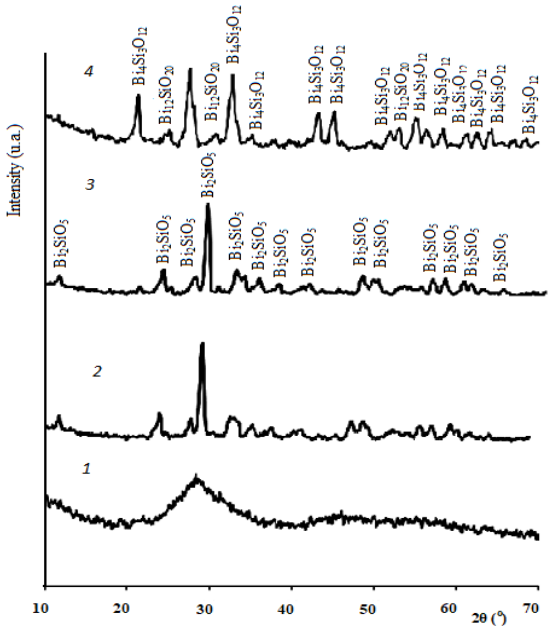


Рис. 3. Рентгенограммы термообработанных образцов $Bi_2SiO_5 \cdot nH_2O$:
1 — исходный; *2* — 600 °С; *3* — 700 °С; *4* — 800 °С

Наши исследования еще раз показали, что гидротермально-микроволновый синтез способствует образованию кристаллических фаз при более низких температурах, чем в условиях твердофазного синтеза и традиционного нагрева. По всей вероятности, это обусловлено нетермическим воздействием микроволн на реагируюшие вешества: взаимодействием электромагнитного поля микроволн и ионов. В результате установлено, что МВ синтез — эффективный метод получения неорганических материалов из-за сокращения времени и снижения температуры синтеза и кристаллизации.

Список источников

1. Issa SAM, Sayyed MI, Zaid MHM, Matori KA. Photon parameters for gamma-rays sensing properties of some oxide of lanthanides. Results Phys 2018; 9:206–210.
2. El-Taher A, Ali AM, Saddeek YB, Elsaman R, Algarni H, Shaaban K, et al. Gamma ray shielding and structural properties of iron alkali alumino-phosphate glasses modified by PbO. Radiat Phys Chem 2019; 165:108403.
3. Darwish AAA, Issa SAM, El-Nahass MM. Effect of gamma irradiation on structural, electrical and optical properties of nanostructure thin films of nickel phthalocyanine. Synth Met 2016; 215:200–6.
4. A. M. A. Mostafa, Hesham M. H. Zakaly, Mariia Pyshkina et al. Multi-objective optimization strategies for radiation shielding performance of BZBB glasses using Bi2O3: A FLUKA Monte Carlo code calculations. J. Mater. Res. Technol. 2020; 9(6):12335.

5. Chen R., Bi J., Wu L. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48, № 19. P. 9072. https://doi.org/10.1021/ic901084s.
6. Wei W., Xie J., Meng S. et al. // J. Mater. Res. 2013. V. 28, № 13. P. 1658. https://doi.org/10.1557/jmr.2013.65.
7. Chen C.-C., Yang C.-T., Chung W.-H. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. V. 78. P. 157. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.02.
8. Dou L., Jin X., Chen J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 527. Art. 146775. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146775.
9. Dou L., Zhong J., Li J. et al. // Mater. Res. Bull. 2019. V. 116. P. 50. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.03.031.
10. Wu Y., Li M., Wang X. et al. // Mater. Manuf. Process. 2017. V. 32, № 5. P. 480. https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1221081.
11. Liu D., Wang J., Zhang M. et al. // Nanoscale. 2014. V. 6, № 24. P. 15222. https://doi.org/10.1039/C4NR05058.
12. Dou L., Xiang Y., Zhong M. et al. // Mater. Lett. 2020. V. 261. Art. 127117. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127117.
13. Hayes Brittany. Microwave synthesis // CEM publishing. 2002, pp. 296.
14. Баграмян В. В., Саргсян А. А. Жидкое стекло из горных пород Армении // Химический журнал Армении. 2020. V. 73, № 2–3. С. 176–193.
15. Depablos-Rivera et al. Synthesis of Bi_2SiO_5 thin films by confocal dual magnetron sputtering-annealing route // Thin Solid Films, 688 (April 2019), pp. 137–145. doi: 10.1016/j.tsf.2019.04.033.
16. Shabalina A. V., Golubovskaya A. G., Fakhrutdinova E., Svetlichnyi V. A. Phase and Structural Thermal Evolution of Bi–Si–O Catalysts Obtained via Laser Ablation // Nanomaterials, 12 (2022), 4078. doi: 10.3390/nano12214078.
17. Wu Y., Li M., Yuan J., Wang X. Synthesis and characterizations of metastable Bi_2SiO_5 powders with a synergistic effect of absorption and photocatalysis // Appl. Phys. 2017, Vol. 123, p. 543. doi:10.1007/s00339-017-1144-6.
18. Shafafi S., Habibi-Yangjeh Aziz, Feizpoor S., Chand H., Wang C. Impressive Visible-light Photocatalytic Performance of TiO_2 by Integration with Bi_2SiO_5 Nanoparticles: Binary TiO_2/Bi_2SiO_5 Photocatalysts with n-n Heterojunction // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 625 (2021), 126710. doi:10.1016/j.colsurfa.2021.126710.

References

1. Issa S. A. M., Sayyed M. I., Zaid M. H. M., Matori K. A. Photon parameters for gamma-rays sensing properties of some oxide of lanthanides. *Results Phys*., 2018, Vol. 9, pp. 206–210.
2. El-Taher A., Ali A. M., Saddeek Y. B., Elsaman R., Algarni H., Shaaban K., Amer T. Gamma ray shielding and structural properties of iron alkali alumino-phosphate glasses modified by PbO. *Radiat Phys Chem*., 2019, Vol. 165, p. 108403.
3. Darwish A. A. A., Issa S. A. M., El-Nahass M. M. Effect of gamma irradiation on structural, electrical, and optical properties of nanostructure thin films of nickel phthalocyanine. *Synth. Met*., 2016, Vol. 6, pp. 215–200.
4. Mostafa A. M. A., Hesham M. H. Z., Pyshkina M., Shams A. M. I., Tekin H. O., Sidek H. A. A., Matori K. A., Zaid M. H. M. Multi-objective optimization strategies for radiation shielding performance of BZBB glasses using Bi_2O_3: A FLUKA Monte Carlo code calculations. *J. Mater. Res. Technol*., 2020, Vol. 9, No. 6, p. 12335.
5. Chen R., Bi J., Wu L., Wang W., Li Z., Fu X. *Inorg. Chem.*, 2009, Vol. 48, No. 19, p. 9072. https://doi.org/10.1021/ic901084s.
6. Wei W., Xie J., Meng S., Lu X., Yan Z., Zhu J., Cui H. *J. Mater. Res*., 2013, Vol. 28, No. 13, pp. 1658–1668. https://doi.org/10.1557/jmr.2013.65.
7. Chen C. C., Yang C. T., Chung W. H., Chang J. L., Lin W. Y. J. *Taiwan Inst. Chem. Eng*., 2017, Vol. 78, p. 157. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.02.
8. Dou L., Jin X., Chen J., Zhongb J., Li J., Zeng Y., Duand R. *Appl. Surf. Sci*., 2020, Vol. 527, p. 146775. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146775.
9. Dou L., Zhong J., Li J., Luo J., Zeng Y. *Mater. Res. Bull*., 2019, Vol. 116, p. 50. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.03.031.
10. Wu Y., Li M., Wang X., Wang L., Gao H. *Mater. Manuf. Process*., 2017, Vol. 32, No. 5, p. 480. https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1221081.
11. Liu J. D., Wang J., Zhang M., Liu Y., Zhu Y. *Nanoscale*, 2014, Vol. 6, No. 24, p. 15222. https://doi.org/10.1039/C4NR05058.
12. Dou L., Xiang Y., Zhong M., Li J., Huang S. *Mater. Lett*., 2020, Vol. 261, p. 127117. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127117.
13. Hayes B. L., *Microwave synthesis*, CEM publishing. 2002, p. 296
14. Bagramyan V. V., Sargsyan A. A. Zhidkoye steklo iz gornykh porod Armenii [Liquid glass from Armenian rocks]. *Khimicheskiy zhurnal Armenii* [Chemical Journal of Armenia], 2020, Vol. 73, No. 2–3, pp. 176–193. (In Russ.).
15. Depablos-Rivera O., Bouyanfif H., Zeinert A., Le Marrec F., Rodil S. E. Synthesis of Bi_2SiO_5 thin films by confocal dual magnetron sputtering-annealing route. *Thin Solid Films*, 2019, Vol. 688, pp. 137–145. doi: 10.1016/j.tsf.2019.04.033.
16. Shabalina A. V., Golubovskaya A. G., Fakhrutdinova E. D., Kulinich S. A., Vodyankina O. V., Svetlichnyi V. A. Phase and Structural Thermal Evolution of Bi–Si–O Catalysts Obtained via Laser Ablation. *Nanomaterials*, 2022, Vol. 12, p. 4078. doi: 10.3390/nano12214078.

17. Wu Y., Li M., Yuan J., Wang X. Synthesis and characterizations of metastable Bi_2SiO_5 powders with a synergistic effect of absorption and photocatalysis. *Appl. Phys*., 2017, Vol. 123, p. 543. doi:10.1007/s00339-017-1144-6.
18. Shafafi S., Habibi-Yangjeh A., Feizpoor S., Chand H., Krishnan V., Wang C. Impressive Visible-light Photocatalytic Performance of TiO_2 by Integration with Bi_2SiO_5 Nanoparticles: Binary TiO_2/Bi_2SiO_5 Photocatalysts with n-n Heterojunction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, Vol. 625, p. 126710. doi:10.1016/j.colsurfa.2021.126710.

Информация об авторах

В. В. Баграмян — кандидат технических наук, заведующий лабораторией;
Т. С. Азатян — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;
Н. Б. Князян — доктор технических наук, профессор, заместитель директора института;
Т. В. Григорян — научный сотрудник;
А. А. Казарян — научный сотрудник;
В. Р. Арутюнян — научный сотрудник;
А. А. Мартиновна — научный сотрудник;
Л. К. Кочарян — старший лаборант;
А. А. Петросян — младший научный сотрудник;
А. А. Саргсян — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

V. V. Baghramyan — PhD (Engineering), Head of Laboratory;
T. S. Azatyan — PhD (Physics & Mathematics), Researcher;
N. B. Knyazyan — DSc (Engineering), Professor, Deputy Institute Director;
T. V. Grigoryan — Researcher;
A. A. Khazaryan — Researcher;
V. R. Arutyunyan — Researcher;
A. M. Aslanyan — Researcher;
L. K. Kocharyan — Senior Assistant;
A. A. Petrosyan — Research Assistant;
A. A. Sargsyan — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 04.07.2025; одобрена после рецензирования 25.07.2025; принята к публикации 08.09.2025.
The article was submitted 04.07.2025; approved after reviewing 25.07.2025; accepted for publication 08.09.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 185–189.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 185–189.

Научная статья
УДК 541.135
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.031

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ТИТАН-НИКЕЛЬ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ БЕСТОКОВОГО ПЕРЕНОСА В СОЛЕВОМ РАСПЛАВЕ

Максим Александрович Окунев[1], Антон Решатович Дубровский[2], Ольга Викторовна Палатникова[3], Сергей Александрович Кузнецов[4]
[1–4]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]m.okunev@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-7533-0157
[2]a.dubrovskiy@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-7517-1491
[3]o.palatnikova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-3310-8830
[4]s.kuznetsov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-3578-6352

Аннотация
Приведены результаты синтеза интерметаллидов титан-никель методом бестокового переноса в солевом расплаве NaCl-KCl-K_2TiF_6 (20 мас. %). Полученные соединения идентифицированы методом РФА, морфология поверхности изучена методом оптической микроскопии.

Ключевые слова:
хранение водорода, интерметаллиды, титан, никель, бестоковый перенос

Благодарности:
статья выполнена при поддержке гранта в форме субсидии из областного бюджета некоммерческим организациям, не являющимся казенными учреждениями, на поддержку научно-исследовательских проектов молодых ученых Мурманской области в 2025 г. по соглашению № 35 от 31.01.25, проект «Синтез интерметаллических соединений на основе титана и циркония для хранения водорода из сырья Кольского полуострова».

Финансирование:
грант на поддержку научно-исследовательских проектов молодых ученых Мурманской области в 2025 г. по соглашению № 35 от 31.01.25.

Для цитирования:
Особенности формирования интерметаллидов титан-никель для хранения водорода, полученных методом бестокового переноса в солевом расплаве / М. А. Окунев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 185–189. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.031.

Original article

THE FEATURES OF TITANIUM-NICKEL INTERMETALLICS FORMATION FOR HYDROGEN STORAGE OBTAINED BY CURRENTLESS TRANSFER METHOD IN MOLTEN SALT

Maksim A. Okunev[1], Anton R. Dubrovskiy[2], Olga V. Palatnikova[3], Sergey A. Kuznetsov[4]
[1–4]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[1]m.okunev@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-7533-0157
[2]a.dubrovskiy@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-7517-1491
[3]o.palatnikova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-3310-8830
[4]s.kuznetsov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-3578-6352

Abstract
The results of the synthesis of titanium-nickel intermetallics by the currentless transfer method in molten salt of the composition NaCl-KCl-K_2TiF_6 (20 wt. %) were presented. The obtained compounds were identified by the X-ray diffraction method, the surface morphology was studied using optical microscopy.

Keywords:
hydrogen storage, intermetallics, titanium, nickel, currentless transfer

Acknowledgments:
The article was supported by a grant in the form of a subsidy from the regional budget to non-profit organizations that are not state institutions, to support research projects of young scientists of the Murmansk region in 2025 under agreement No. 35 of 31.01.25, the project "Synthesis of intermetallic compounds based on titanium and zirconium for storage hydrogen from raw materials of the Kola Peninsula".

Funding:
Grant to support research projects of young scientists of the Murmansk region in 2025 under agreement No. 35 dated 31.01.25.
For citation:
The features of titanium-nickel intermetallics formation for hydrogen storage obtained by currentless transfer method in molten salt / M. A. Okunev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 185–189. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.031.

Введение

Водород, признанный во всем мире самым эффективным и чистым энергоносителем, обладает огромным потенциалом использования в качестве топлива. Хранение водорода — одна из ключевых проблем в развитии водородной энергетики. В качестве перспективных материалов для его хранения особое внимание уделяется интерметаллическим соединениям [1–3].

Целью данной работы являлся синтез интерметаллидов состава титан-никель методом бестокового переноса в солевом расплаве. Из равновесной диаграммы (рис. 1) видно, что в системе титан-никель образуются три стабильные интерметаллические фазы, а именно: $TiNi_3$, TiNi и Ti_2Ni. Среди этих соединений наибольшей емкостью по водороду обладает соединение Ti_2Ni [4].

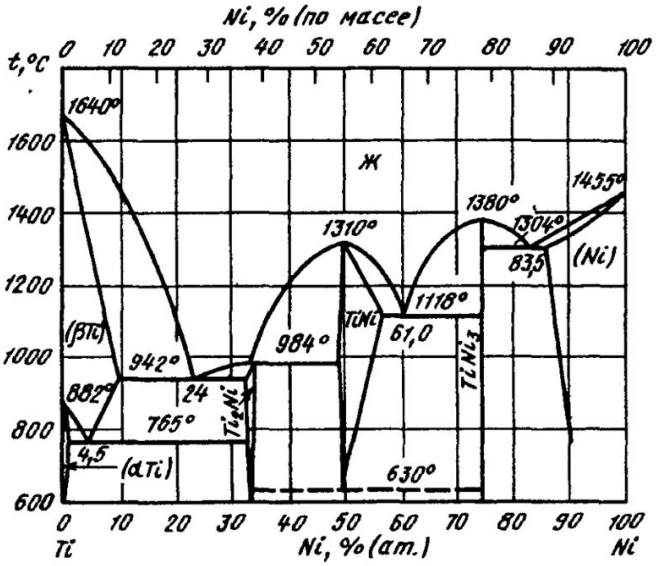
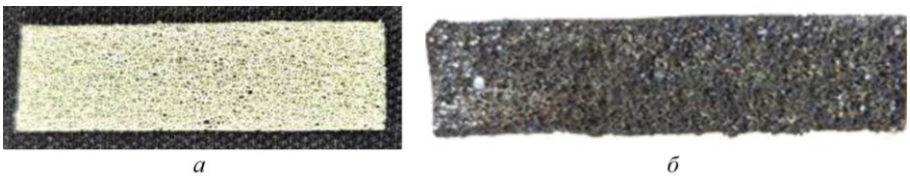


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы титан-никель [5]

Результаты

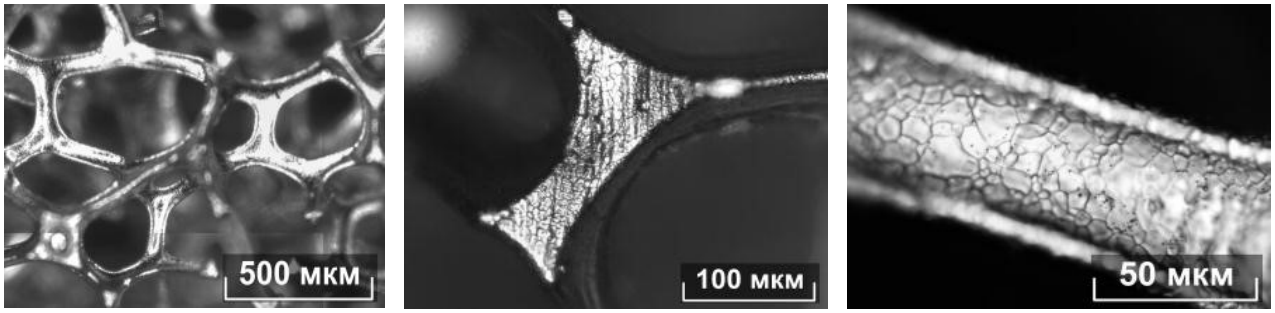
Синтез соединений проводили в солевом расплаве NaCl-KCl-K_2TiF_6 (20 мас. %), находящемся в контакте с тиглем из титана. В качестве подложки использовали пористую губку из никеля (рис. 2, *а*). Эксперименты выполняли в интервале температур 750–850 °C в атмосфере аргона квалификации «ч». Время выдержки образцов в расплаве варьировалось в интервале 3–12 ч.



а *б*

Рис. 2. Никелевая губка до (*а*) и после (*б*) выдержки в расплаве NaCl-KCl-K_2TiF_6 (20 мас. %) в течение 6 ч при температуре 850 °C, размер образца 20 × 8 × 0,1 мм

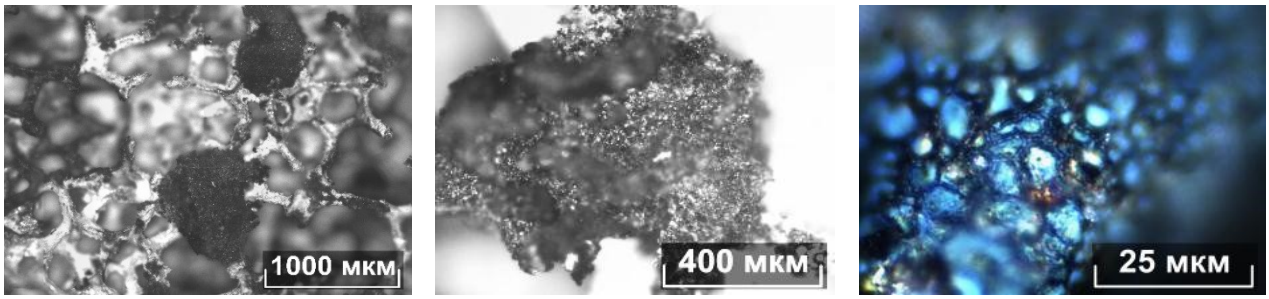
Морфология поверхности исходной никелевой губки представлена на рис. 3. Размер ячейки (см. рис. 3, *а*) составляет в среднем 300 мкм. Структура узла представлена на рис. 3, *б*. Ширина перемычки (см. рис. 3, *в*) 50 мкм. Размер зерен (см. рис. 3, *в*) около 8 мкм.



а *б* *в*

Рис. 3. Морфология поверхности исходной никелевой губки:
а — макроструктура ячейки; *б* — структура узла; *в*— микроструктура перемычки

Внешний вид никелевой губки после процесса бестокового переноса представлен на рис. 2, *б*. Морфология поверхности никелевой губки после выдержки в расплаве состава NaCl-KCl-K_2TiF_6 (20 мас. %) в течение 6 ч при температуре 850 °C представлена на рис. 4. Никелевая губка после выдержки в расплаве имеет покрытие (см. рис. 4, *а*, *в*) и агломерированные объемы порошка (см. рис. 4, *а*, *б*). Покрытие плотное (см. рис. 4, *в*), но не сплошное, дендритообразное. Размер кристаллитов составляет до 10 мкм.



а *б* *в*

Рис. 4. Морфология поверхности никелевой губки после выдержки в расплаве:
а — макроструктура покрытия с порошком; *б*— агломерация порошка; в — микроструктура покрытия

Интерметаллиды никеля с титаном формировались вследствие явления бестокового переноса, который состоит в следующем: титан в расплаве реагирует с комплексами Ti(IV), что приводит к образованию комплексов Ti(III) по реакции:

$$3Ti(IV) + Ti \leftrightarrow 4Ti(III). \quad (1)$$

Комплексы Ti(III) диффундируют к никелевой подложке и диспропорционируют на ее поверхности с образованием интерметаллидов по реакциям:

$$4Ti(III) + 3Ni \rightarrow TiNi_3 + 3Ti(IV); \quad (2)$$

$$4Ti(III) + Ni \rightarrow TiNi + 3Ti(IV); \quad (3)$$

$$8Ti(III) + Ni \rightarrow Ti_2Ni + 6Ti(IV). \quad (4)$$

Движущей силой реакций диспропорционирования является образование интерметаллических соединений. Параметры синтеза и состав соединений представлены в таблице.

Состав полученных интерметаллидов по данным рентгенофазового анализа

Температура t, °C	Время τ, ч	РФА
750	3	$TiNi_3$, TiNi
	6	$TiNi_3$, TiNi
	12	$TiNi_3$, TiNi
800	3	$TiNi_3$, TiNi
	6	$TiNi_3$, TiNi
	12	TiNi, Ti_2Ni
850	3	$TiNi_3$, TiNi
	6	Ti_2Ni, Ti
	12	Ti_2Ni, Ti

Таким образом, сначала образуется слой $TiNi_3$, поскольку энергия Гиббса образования этого соединения имеет наибольшее отрицательное значение по сравнению с интерметаллидами другого состава [6]. Как видно из таблицы, с увеличением температуры до 850 °C и времени процесса (6 ч) происходит формирование фазы, обладающей наибольшей емкостью по водороду, а именно интерметаллида Ti_2Ni (рис. 5).

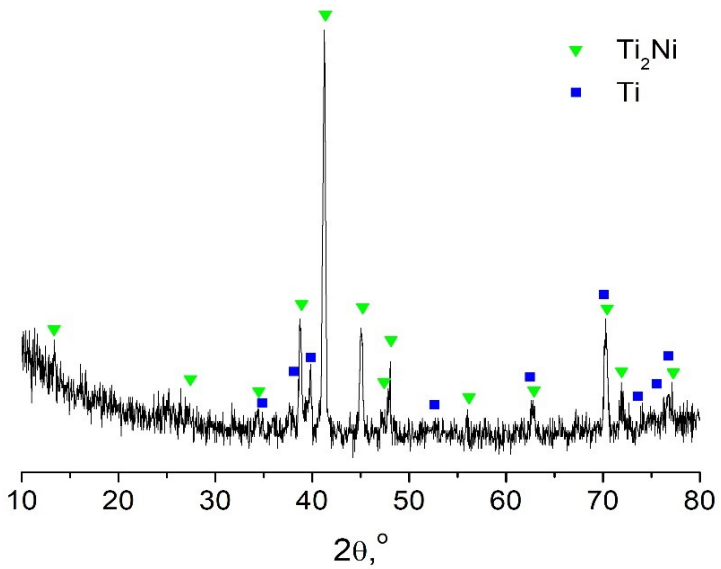


Рис. 5. Дифрактограмма никелевой губки после выдержки в расплаве состава NaCl-KCl-K_2TiF_6 (20 мас. %) в течение 6 ч при температуре 850 °C

Выводы

Рассмотрен механизм образования интерметаллидов титан-никель методом бестокового переноса в расплаве NaCl-KCl-K_2TiF_6(20 мас. %)-Ti.

Установлено, что интерметаллид Ti_2Ni, обладающий наибольшей емкостью по водороду, можно синтезировать методом бестокового переноса в расплаве NaCl-KCl-K_2TiF_6 (20 мас. %) при 850 °C в течение 6 ч.

Проведена идентификация полученных интерметаллических соединений методом РФА, исследована морфология их поверхности с использованием оптической микроскопии.

Список источников

1. Osman A. I., Ayati A., Farrokhi M., Khadempir S., Rajabzadeh A. R., Farghali M., Krivoshapkin P., Tanhaei B., Rooney D. W., Yap P.-S. Innovations in hydrogen storage materials: Synthesis, applications, and prospects // J. Energy Storage. 2024. Vol. 95. P. 112376.
2. Huang L. J., Lin H. J., Wang H., Ouyang L. Z., Zhu M. Amorphous alloys for hydrogen storage // J. Alloys Compd. 2023. Vol. 941. P. 168945.
3. Schneemann A., White J. L., Kang S., Jeong S., Wan L. F., Cho E. S., Heo T. W., Prendergast D., Urban J. J., Wood B. C., Allendorf M. D., Stavila V. Nanostructured metal hydrides for hydrogen storage // Chem. Rev. 2018. Vol. 118, № 22. P. 10775–10839.
4. Balcerzak M., Jurczyk M. Influence of gaseous activation on hydrogen sorption properties of TiNi and Ti_2Ni alloys // J. Mater. Eng. and Perform. 2015. Vol. 24, № 4. P. 1710–1717.
5. Банных О. А., Будберг П. Б., Алисова С. П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1979. 440 с.
6. Von Barner J. H., Noye P., Barhoun A., Lantelme F. Influence of oxide and alloy formation on the electrochemistry of Ti deposition from the NaCl-KCl-NaF-K_2TiF_6 melt reduced by metallic Ti // J. Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152, № 1. P. C20–C26.

References

1. Osman A. I., Ayati A., Farrokhi M., Khadempir S., Rajabzadeh A. R., Farghali M., Krivoshapkin P., Tanhaei B., Rooney D. W., Yap P.-S. Innovations in hydrogen storage materials: Synthesis, applications, and prospects. *J. Energy Storage*, 2024, vol. 95, p. 112376.
2. Huang L. J., Lin H. J., Wang H., Ouyang L. Z., Zhu M. Amorphous alloys for hydrogen storage. *J. Alloys Compd.,* 2023, vol. 941, p. 168945.
3. Schneemann A., White J. L., Kang S., Jeong S., Wan L. F., Cho E. S., Heo T. W., Prendergast D., Urban J. J., Wood B. C., Allendorf M. D., Stavila V. Nanostructured metal hydrides for hydrogen storage. *Chem. Rev.*, 2018, vol. 118, no. 22, pp. 10775–10839.
4. Balcerzak M., Jurczyk M. Influence of gaseous activation on hydrogen sorption properties of TiNi and Ti_2Ni alloys. *J. Mater. Eng. and Perform.*, 2015, vol. 24, no. 4, pp. 1710–1717.
5. Bannyh O. A., Budberg P. B., Alisova S. P. et al. *Diagrammy sostojanija dvojnyh i mnogokomponentnyh sistem na osnove zheleza* [State diagrams of double and multicomponent iron-based systems]. Moscow, Metallurgija, 1979, 440 p. (In Russ.).
6. Von Barner J. H., Noye P., Barhoun A., Lantelme F. Influence of oxide and alloy formation on the electrochemistry of Ti deposition from the NaCl-KCl-NaF-K_2TiF_6 melt reduced by metallic Ti. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 1, pp. C20–C26.

Информация об авторах

М. А. Окунев — младший научный сотрудник;
А. Р. Дубровский — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
О. В. Палатникова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
С. А. Кузнецов — доктор химических наук, Chief Research Scientist.

Information about the authors

M. A. Okunev — Junior Researcher;
A. R. Dubrovskiy — PhD (Technology), Senior Researcher;
O. V. Palatnikova — PhD (Technology), Senior Researcher;
S. A. Kuznetsov — DSc (Chemistry), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 16.07.2025; одобрена после рецензирования 06.08.2025; принята к публикации 20.08.2025.
The article was submitted 16.07.2025; approved after reviewing 06.08.0000; accepted for publication 20.08.2025.

Научная статья
УДК 535.37
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.032

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ПОЛИМЕТИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ХЕЛАТОВ БОРА

Матвей Александрович Заводянский[1], Елена Валерьевна Федоренко[2], Галина ОлеговнаТретьякова[3, 4]
[1, 2, 3]Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия
[4]Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
[1]zavodianskii.ma@dvfu.ru, https://orcid.org/0009-0006-2025-1618
[2]elena_fedorenko_71@inbox.ru, https://orcid.org/0000-0002-0398-7846
[3]tretyakova.go@dvfu.ru, https://orcid.org/my-orcid?orcid=0000-0002-2321-5405

Аннотация

Приведены результаты поведения полиметиновых красителей на основе хелатов бора в полимерных матрицах — полиметилметакрилате и полидиметилсилоксане. Показано, что спектры люминесценции и возбуждения люминесценции полиметилметакрилатных пленок батохромно смещены относительно полидиметилсилоксановых. Для ПММА пленки одного из красителей исследованы времяразрешенный спектр люминесценции. Изучено влияние заместителей как в полиметиновой цепи, так и у атома бора, на люминесцентные свойства продукта.

Ключевые слова:

полимерная матрица, полиметиновые красители, спироборaты

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук № FWFN (0205)-2025-0005.

Финансирование:

работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FWFN (0205)-2025-0005).

Для цитирования:

Заводянский М. А., Федоренко Е. В., Третьякова Г. О. Люминесцентные свойства полимерных материалов, допированных полиметиновыми красителями на основе хелатов бора // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 190–194. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.032.

Original article

LUMINESCENT PROPERTIES OF POLYMER MATERIALS DOPED WITH POLYMETHINE DYES BASED ON BORON CHELATES

Matvey A. Zavodianskii[1], Elena V. Fedorenko[2], Galina O. Tretyakova[3, 4]
[1, 2, 3]Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia
[4]Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
[1]zavodianskii.ma@dvfu.ru, https://orcid.org/0009-0006-2025-1618
[2]elena_fedorenko_71@inbox.ru, https://orcid.org/0000-0002-0398-7846
[3]tretyakova.go@dvfu.ru, https://orcid.org/my-orcid?orcid=0000-0002-2321-5405

Abstract

The results are presented for the behavior of polymethine dyes based on boron chelates in polymer matrices (polymethylmethacrylate and polydimethylsiloxane). It is shown that the luminescence and luminescence excitation spectra of polymethylmethacrylate films are bathochromically shifted relative to polydimethylsiloxane ones. The time-resolved luminescence spectrum was studied for a PMMA film of one of the dyes. The effect of substituents both in the polymethine chain and in the boron atom on the luminescent properties of the product has been studied.

Keywords:

polymer matrix, polymethine dyes, spiroborates

Acknowledgments:

The article was supported by the federal budget on the subject of the state assignment of the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences No. FWFN (0205)-2025-0005.

Funding:
This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. FWFN (0205)-2025-0005).
For citation:
Zavodianskii M. A., Fedorenko E. V., Tretyakova G. O. Luminescent properties of polymer materials doped with polymethine dyes based on boron chelates // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 190–194. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.032.

Введение

В связи с наличием интересных фотофизических и фотохимических свойств β-дикетонатов дифторида бора постоянно расширяется область применения данного класса соединений. Среди этих свойств можно выделить механохромизм, термохромизм, сольватохромизм и фосфоресценцию при комнатной температуре [1]. Также интерес представляет такой класс соединений, как спиробораты, которые находят важное применение в лазерно-активных красителях, твердотельных люминесцентных материалах [2]. Комплексы тетракоординированного бора способны образовывать эксимеры и эксиплексы в растворах, кристаллах и полимерных матрицах [3; 4]. Их образование зависит от концентрации красителя, а также от химической природы окружения его молекул.

В свою очередь, полимерные люминесцентные материалы являются более перспективными из-за удобства использования и хранения. Производство полимерных люминесцентных композиций, легированных красителями [5], включая β-дикетонаты дифторида бора [6], является перспективным направлением из-за простоты изготовления, изученности и регулирования параметров, таких как концентрация красителя. В связи с этим в данной работе исследуются люминесцентные свойства 8 комплексов бора в матрицах различной полярности.

Результаты

На рисунке 1 представлены структуры комплексов тетракоординированного бора, поведение которых проанализировано в данной работе.

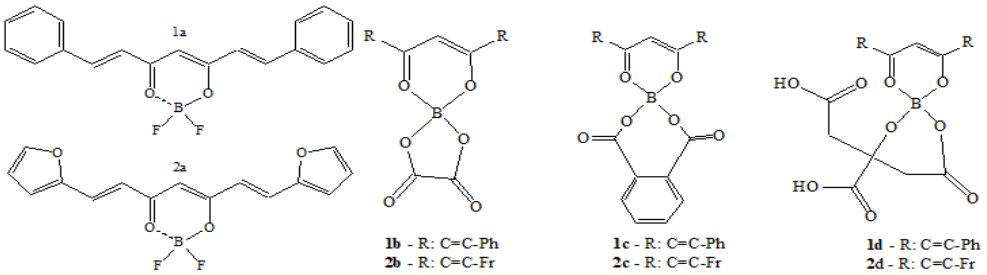


Рис. 1. Схемы исследуемых соединений (Fr — фуран)

Для 1a-2d получены пленки с содержанием 0,1 % красителя в полиметилметакрилате (ПММА) (содержащем полярные сложноэфирные группы) и полидиметилсилоксане (ПДМС), имеющем полярные связи Si-O, экранированные двумя метильными группами, толщиной примерно 0,1 мм. Полученные полимерные композиции исследованы методами стационарной и времяразрешенной люминесцентной спектроскопии.

Анализ спектров люминесценции и возбуждения люминесценции ПДМС пленок, допированных 0,1 % соединений 1a–1d, показал отсутствие зависимости расположения максимумов спектров люминесценции и возбуждения люминесценции от используемой кислоты-солиганда (рис. 2). При этом сравнение расположения максимумов (для полимерных пленок максимум спектра возбуждения люминесценции находится при 440 нм, а спектров люминесценции при 485 нм) показывает, что они находятся между максимумами спектров разбавленных и концентрированных растворов, при этом ближе к разбавленным, что говорит о низкой степени агрегации молекул красителя в возбужденном состоянии в данной полимерной матрице.

При переходе к пленкам, допированным соединениями 2a–2d, наблюдается батохромное смещение максимумов спектров люминесценции и возбуждения люминесценции (рис. 3) относительно пленок, допированных 1a–1d. При этом также происходит увеличение интенсивности люминесценции и появляется зависимость положения максимумов спектров от используемого красителя. Максимумы спектров возбуждения люминесценции пленок, допированных соединениями 2a, 2c, 2d, совпадают и находятся при 470 нм, тогда как максимум спектра возбуждения пленки, допированной 2b, смещен батохромно на 60 нм. Для спектров люминесценции наблюдается батохромное смещение максимумов в ряду 2d–2c–2a–2b и изменяется от 502 (для пленки, допированной 2d) до 546 (для пленки, допированной 2b) нм.

При переходе к ПММА матрице для пленок, допированных соединениями 1a–1d, наблюдается батохромное смещение максимумов спектров люминесценции и возбуждения люминесценции относительно спектров растворов (рис. 4). При этом наибольшим батохромным смещением обладают пленки, допрованные 1c и 1b, тогда как для 1d этот сдвиг составляет лишь порядка 10 нм.

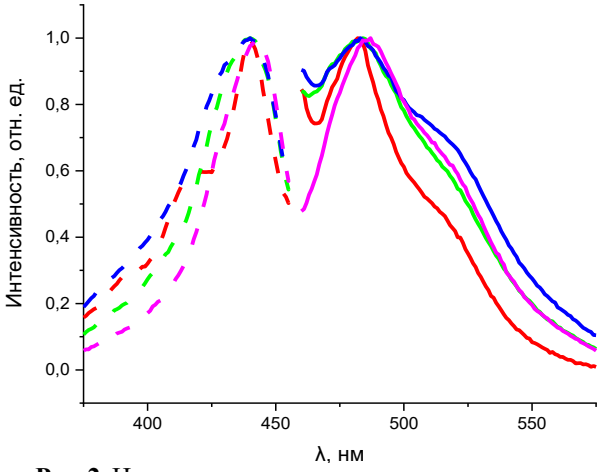


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции (сплошная линия) и возбуждения люминесценции (пунктир) полидиметилсилоксановых пленок, допированных 0,1 % соединений:1a (красные линии), 1b (зеленые), 1c (синие), 1d (фиолетовые)

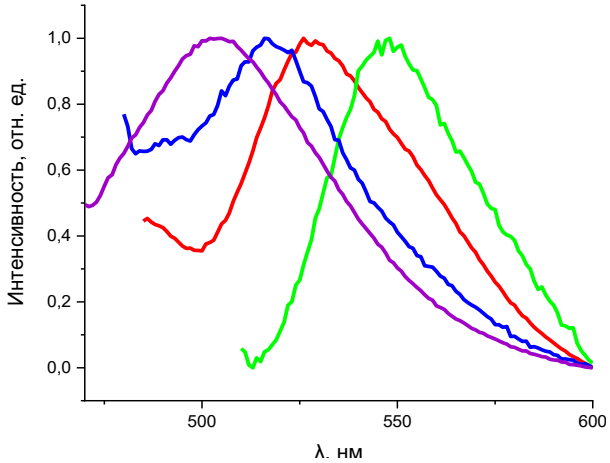


Рис. 3. Нормированные спектры люминесценции полидиметилсилоксановых пленок, допированных 0, 1% соединений 2a–2d: 2a — красная линия; 2b — зеленая; 2c — синяя; 2d — фиолетовая

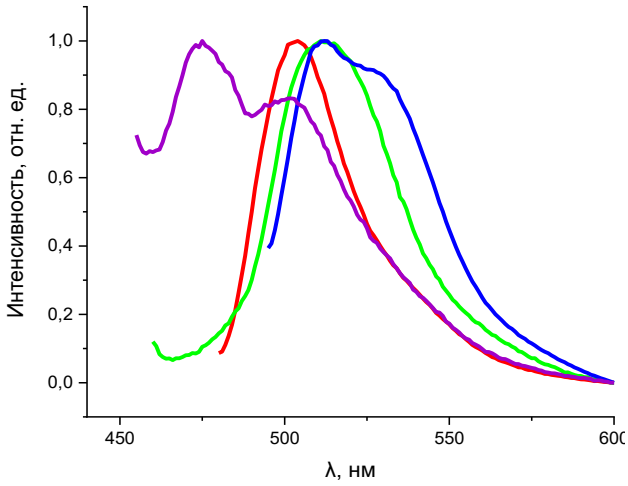


Рис. 4. Нормированные спектры люминесценции и возбуждения люминесценции полиметилметакрилатных пленок, допированных 0,1 % соединений 1a–1d: 1a — красная линия; 1b — зеленая; 1c — синяя; 1d — фиолетовая

В спектрах люминесценции полиметилметакрилатной пленки, допированной 1d, наблюдаются два максимума — 470 и 500 нм. Во времяразрешенных спектрах люминесценции 1d в ПММА при длине волны возбуждающего света 440 нм в момент возбуждения системы регистрируется интенсивная полоса зеленой люминесценции, а в течение следующих 0,5 наносекунд происходит увеличение интенсивности полосы желтой люминесценции (рис. 5). Для прочих пленок в ПММА наблюдается батохромное смещение максимумов спектров люминесценции относительно ПММА пленок, допированных 1d.

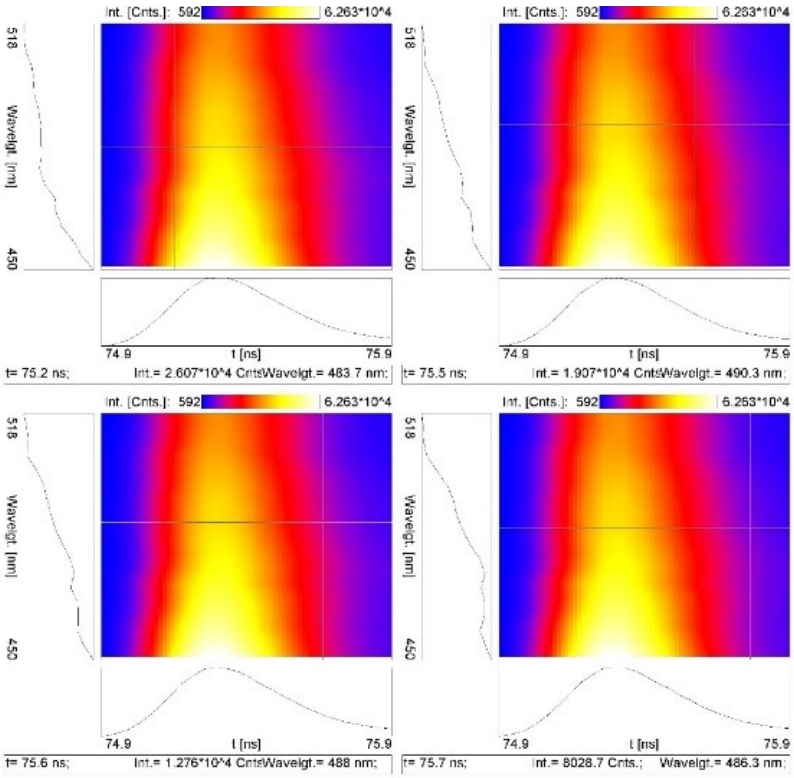


Рис. 5. Времяразрешенные спектры полиметилметакрилатных пленок, допированных 1d

Для полиметилметакрилатных пленок, допированных соединения 2a–2d, наблюдается сильная зависимость расположения максимумов спектров люминесценции и возбуждения люминесценции в зависимости от используемого комплекса. Так, для пленки, допированной 2b, наблюдается лишь коротковолновая полоса в спектре возбуждения с максимумов при 335 нм, а максимум спектра люминесценции находится при 520 нм. При переходе к пленке, допированной комплексом 2c, наблюдается снижение интенсивности коротковолновой полосы в спектре возбуждения и появление интенсивной полосы при 460 нм. Для пленок, допированных 2a и 2d, не наблюдается коротковолновой полосы в спектре возбуждения и регистрируется лишь длинноволновая полоса при 470 и 430 нм соответственно.

Выводы

Исследовано поведение некоторых представителей полиметиновых красителей на основе хелатов бора в полимерных матрицах — полиметилметакрилате и полидиметилсилоксане. Показано, что в более полярной матрице — полиметилметакрелате — происходит батохромное смещение люминесценции по сравнению с полидиметилсилоксановой матрицей.

Рассмотрены полиметиновые красители, имеющие различные заместители как в полиметиновой цепочке, так и у атома бора, оказывающие значительное влияние на люминесцентные характеристики получаемого материала. Так, наибольшее батохромное смещение максимумов

спектров люминесценции в полимерной матрице наблюдается для соединения 2c, содержащего фурановый заместитель в полиметиновой цепочке и остаток щавелевой кислоты у атома бора. Это связано с тем, что фурановое ядро является донорным заместителем, а остаток щавелевой кислоты, по-видимому, из-за небольшого размера способствует лучшей агрегации молекул красителя в основном состоянии в полимерной матрице.

Список источников

1. Galer, P., Korošec R. C., Vidmar M., Šket B. Crystal Structures and Emission Properties of the BF2 Complex 1-Phenyl-3-(3,5-dimethoxyphenyl)-propane-1,3-dione // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136. P. 7383–7394.
2. Duan W., Li K., Huo Y. Axially chiral propeller-shaped spiroborates with aggregation-modulated circularly polarized luminescence // Dyes and Pigments. 2021. Vol. 193, Art. 109538.
3. Mirai T., Eisuke O., Atsushi S., Yuichi Y., Kazuhiko M., Hiroshi I., Remarkable difference in fluorescence lifetimes of the crystalline states of dibenzoylmethanatoboron difluoride and its diisopropyl derivative // Tetrahedron Letters. 2012. Vol. 54. P. 4380–4383
4. Fedorenko, E. V., Khrebtov, A. A., Mirochnik, A. G., The Influence of the Polymer Matrix on Luminescent Properties of Compositions Doped with Boron Chelates // Opt. Spectrosc. 2019. Vol. 127. P. 459–462.
5. Donati F., Pucci A., Cappelli C., Mennucci B., Ruggeri G., Modulation of the Optical Response of Polyethylene Films Containing Luminescent Perylene Chromophores // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112. P. 3668–3679.
6. Dongye X., Yanjun H., Haijun N. Synthesis and fluorescence properties of some difluoroboron β-diketonate complexes and composite containing PMMA // Spectrochimica Acta Part A. 2018. Vol. 193. P. 1386–1425.

References

1. Galer, P., Korošec R. C., Vidmar M., Šket B., Crystal Structures and Emission Properties of the BF2 Complex 1-Phenyl-3-(3,5-dimethoxyphenyl)-propane-1,3-dione. *J. Am. Chem. Soc*., 2014, Vol. 136, pp. 7383–7394.
2. Duan W., Li K., Huo Y., Axially chiral propeller-shaped spiroborates with aggregation-modulated circularly polarized luminescence. *Dyes and Pigments*, 2021, Vol. 193, Art. 109538.
3. Mirai T., Eisuke O., Atsushi S., Yuichi Y., Kazuhiko M., Hiroshi I., Remarkable difference in fluorescence lifetimes of the crystalline states of dibenzoylmethanatoboron difluoride and its diisopropyl derivative. *Tetrahedron Letters*, 2012, Vol. 54, pp. 4380–4383.
4. Fedorenko, E. V., Khrebtov, A. A., Mirochnik, A. G., The Influence of the Polymer Matrix on Luminescent Properties of Compositions Doped with Boron Chelates. *Opt. Spectrosc*., 2019, Vol. 127, pp. 459–462.
5. Donati F., Pucci A., Cappelli C., Mennucci B., Ruggeri G., Modulation of the Optical Response of Polyethylene Films Containing Luminescent Perylene Chromophores. *J. Phys. Chem. B*., 2008, Vol. 112, pp. 3668–3679.
6. Dongye X., Yanjun H., Haijun N., Synthesis and fluorescence properties of some difluoroboron β-diketonate complexes and composite containing PMMA. *Spectrochimica Acta Part A*, 2018, Vol. 193, pp. 1386–1425.

Информация об авторах

М. А. Заводянский — аспирант;
Е. В. Федоренко — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;
Г. О. Третьякова — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

M. A. Zavodianskii — Graduate Student;
E. V. Fedorenko — DSc (Chemistry), Leading Researcher;
G. O. Tretyakova — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 29.05.2025; одобрена после рецензирования 19.06.2025; принята к публикации 03.07.2025.
The article was submitted 29.05.2025; approved after reviewing 19.06.2025; accepted for publication 03.07.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 195–200.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 195–200.

Научная статья
УДК 504.062.2:666.762.34
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.033

УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ НЕФОРМОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДА КОВДОРСКОГО ГОКа

Ольга Александровна Белогурова[1], Марина Анатольевна Саварина[2]
[1, 2]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]o.belogurova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-4042-3388

Аннотация

Получен магнийфосфатный бетон на основе отработанных неформованных материалов и брикета из отхода обогатительного производства Ковдорского ГОКа. Построены графические зависимости свойств полученного бетона от фракционного состава шихты и режима сушки в форме.

Ключевые слова:

отход обогатительного производства Ковдорского ГОКа, отработанный неформованный материал, брикет, магнийфосфатное связующее (МФС), режим сушки

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0018.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0018.

Для цитирования:

Белогурова О. А., Саварина М. А. Утилизация отработанных неформованных материалов из отхода Ковдорского ГОКа // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 195–200. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.033.

Original article

DISPOSAL OF USED UNFORMED MATERIALS FROM THE WASTE OF KOVDOR GOK

Olga A. Belogurova[1], Marina A. Savarina[2]
[1, 2]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
[1]o.belogurova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-4042-3388

Abstract

Magnesium phosphate concrete was obtained based on waste unformed materials and briquettes from the ore dressing waste of the Kovdor GOK. Graphic dependencies of the properties of the obtained concrete on the fractional composition of the batch and the drying mode in the mold were constructed.

Keywords:

waste from the ore dressing of Kovdor GOK, spent unformed material, briquette, magnesium phosphate binder (MPC), drying mode

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences № FMEZ-2022-0018.

Funding:

State assignment on the topic of research No FMEZ-2022-0018.

For citation:

Belogurova O. A., Savarina M. A. Disposal of used unformed materials from the waste of Kovdor GOK // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 195–200. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.033.

Введение

Особенности технологии неформованных материалов на основе отхода обогатительного производства Ковдорского ГОКа с использованием разных фосфатных связующих рассмотрены ранее в работах [1–4]. Продукты химического взаимодействия заполнителя и магнийфосфатного цемента — кислые фосфаты или гидраты средних фосфатов. При нагревании эти соединения вступают в реакцию поликонденсации и образуют прочные адгезионные связи с поверхностью микрочастиц. Этим объясняется твердение вяжущих композиций.

Цель настоящего исследования — оценить возможность вторичного использования отработанных неформованных материалов, выявить влияние состава шихты и режима сушки на показатели прочности бетонов, получаемых на их основе.

Объект исследования — отработанные неформованные материалы на МФС.

Для получения бетона, кроме основного компонента, использован брикет фракционного состава: <0,2 мм (50 %) и <0,063 мм (15 %) форстерита и 3–0,2 мм отхода магнезитового огнеупора (35 %, MgO до 90 %). Шихту для брикета прессуют (временная связка — поливиниловый спирт) под давлением 50–70 МПа и сутки сушат в естественных условиях. Обжигают при 1 400 °С, измельчают до фракций <3 и < 0,063 мм.

Полученные фракции брикета используют в бетонах при их соотношении: 70/30, 60/40, 50/50. Из магния углекислого основного $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ и ортофосфорной кислоты марки 12–3 ОП-4 (квалификации ос. ч.) готовят МФС.

Основные этапы изготовления бетонов: компоненты шихты смешивают, вводят МФС (плотность 1,50 г/см^3), заливают в разъемные металлические формы высотой 45 мм, сушат в форме по выбранному режиму, охлаждают вместе с сушильным шкафом и извлекают из формы.

Фазовый состав исследован методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD 6000 Shimadzu. Грани скола исследовали с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе SEM LED 420.

Результаты

Твердение смеси обусловлено появлением ряда фосфатов магния, которые образуют прочные адгезионные связи с поверхностью микрочастиц. Сушка способствует более быстрому нарастанию прочности. После заливки смеси нагрев образцов осуществляли вместе с формой. При режимах (4–6) сушку проводили при последовательной обработке образцов в течение 1 сут при 90 и 180 °С. При режимах (7–9) в первые сутки сушили образцы до 90 °С, а во вторые — нагревали до 180 °С. Медленное охлаждение материала устраняло возможность осыпания поверхностных слоев. По режиму 1 образцы находятся на воздухе в течение 7 сут. Режимы сушки приведены в таблице.

Температура и время сушки

Режим	Температура термообработки, °С		
	90	120	180
	Время сушки, ч		
2	0,5	—	—
3	—	0,5	—
4	0,5	—	0,5
5	2	—	1
6	—	0,5	0,5
7	0,5	—	0,5
8	1	—	2
9	0,5	0,5	—

В магнийфосфатных цементах присутствуют фазы переменного состава. Первичные новообразования в основном аморфны и только при нагревании склонны к кристаллизации и взаимодействию с зернами наполнителя. Согласно исследованиям ученых, МФС при нагреве

претерпевает следующие изменения: $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Mg(H_2PO_4)_2$ (при 443 К) $\rightarrow MgH_2P_2O_7$ (при 503–543 К) $\rightarrow Mg_2P_4O_{12}$ (при 673–743 К). Соединение $Mg_2P_4O_{12}$ присутствует в интервале 873–1273 К [5–11]. Химические реакции в системе форстерит — МФС рассмотрены и в наших работах [1–4]. Исходя из данных РФА, ньюбериит при 150 °С переходит в моногидрат гидроортофосфата $MgHPO_4 \cdot H_2O$. При 200 °С $MgHPO_4 \cdot H_2O$ преобразовывается в дигидропирофосфат $MgH_2P_2O_7$. После 400 °С на рентгенограмме отмечены линии тетраметафосфата $Mg_2P_4O_{12}$; от 700 °С — ортофосфата $Mg_3(PO_4)_2$: $MgHPO_4 \cdot 3H_2O \rightarrow {}^{(150\,°C)} MgHPO_4 \cdot H_2O \rightarrow {}^{(200\,°C)} MgH_2P_2O_7 \rightarrow {}^{(400\,°C)} Mg_2P_4O_{12} \rightarrow {}^{(700\,°C)} Mg_3(PO_4)_2$.

На рисунке 1 показана поверхностная структура образца из шихты с соотношением отработанный неформованный материал / брикет = 50/50 после сушки по режиму 4.

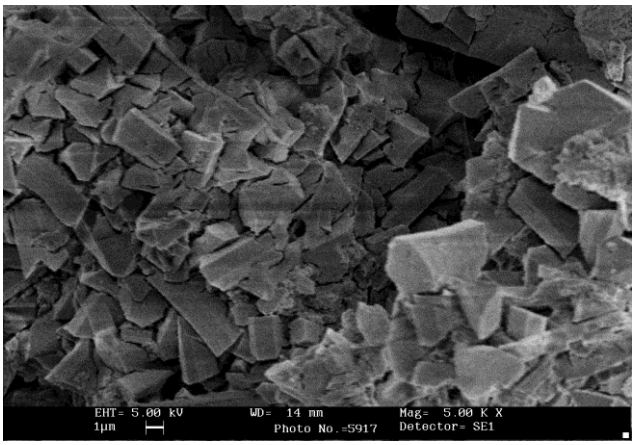


Рис. 1. SEM-микрофотографии поверхностной структуры образцов бетона после сушки по режиму 4 при соотношении брикет / отработанный неформованный материал 50/50

Согласно данным РФА, фазовый состав полученных бетонов из отработанных неформованных материалов кроме форстерита и периклаза включает: ньюбериит — магний фосфорнокислый двузамещенный трехводный $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (PDF Card 01-075-1714), режимы сушки 1–3; ньюбериит и Mg_2PO_4OH (PDF Card 00-047-0956), режимы сушки 4–7, 9, в образцах (режим сушки 7) можно предположить присутствие $Mg_9(SiO_4)_4(OH)_2$ (hydroxylclinohumite, PDF Card 01-070-5348); ньюбериит и гидроксофосфат Mg_2PO_4OH (PDF Card 00-047-0956, PDF Card 04-009-5572), режим сушки 8. В образцах из шихты без добавки брикета присутствует только тригидрат гидрофосфата магния (newberyite, PDF Card 01-075-1714).

На основании полученных в эксперименте данных построены графики изменения прочности от состава шихты и режима сушки (рис. 2–4).

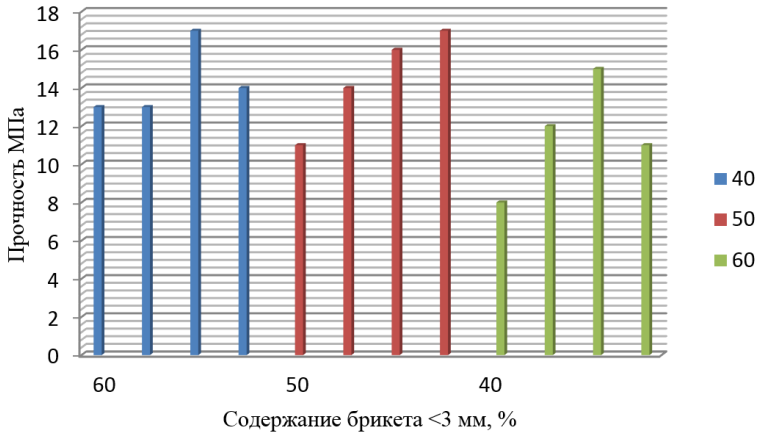


Рис. 2. Зависимость прочности образцов от содержания форстеритового брикета

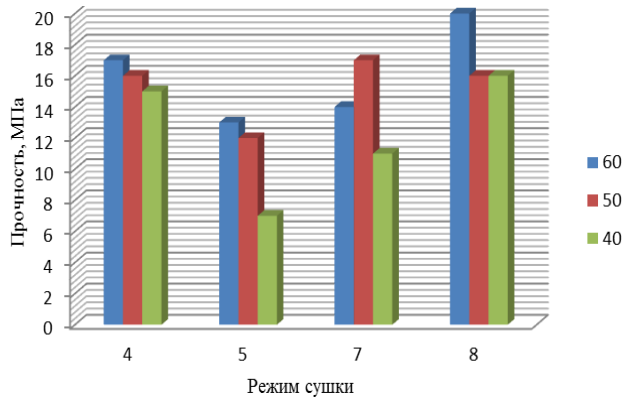


Рис. 3. Зависимость показателя прочности от режима сушки

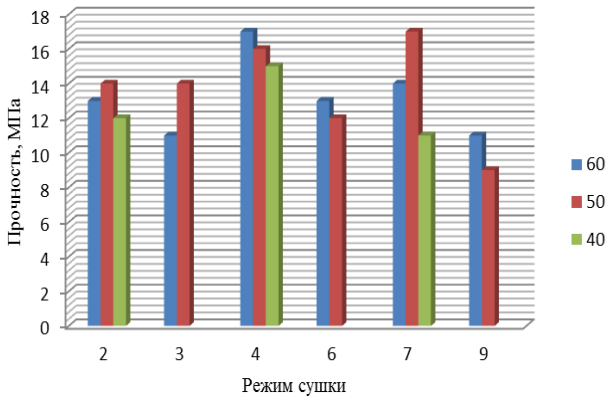


Рис. 4. Зависимость прочности образцов после сушки с первоначальной температурой 90 °С (режимы 2, 4, 7) и 120 °С (режимы 3, 6, 9)

На рисунке 2 показана зависимость предела прочности при сжатии от количества крупной фракции брикета и режима сушки. В легенде — содержание отработанного неформованного материала фракции <0,063 мм, режимы сушки 1, 2, 4, 7.

На рисунке 3 показана зависимость прочности от режима сушки; в легенде — количество форстеритового брикета фракции <3 мм.

Режимы 2, 4, 7 предусматривают длительность сушки 0,5 ч при температурах, приведенных в таблице. Изменение этого параметра, например, при режиме 8 приводит к повышению $\sigma_{сж}$ до 20 МПа. Следует отметить, что увеличение этапа сушки образцов при 180 °С до 2 ч (режим 8) в большей мере влияет на повышение прочности, чем режим 5 при 90 °С.

Для сравнения были использованы составы из отработанного неформованного материала разных фракций без добавки брикета. В целом прочность составляла 10–13 МПа, тогда как при использовании брикета в шихте она повышается до 15–20 МПа.

Зависимость предела прочности при сжатии от режима сушки с разной первоначальной температурой показана на рис. 4. В легенде — содержание форстеритового брикета фракции <3 мм.

Следует отметить, что повышение температуры сушки не позволяет улучшить показатель прочности. Более вероятный фактор влияния на свойства образцов — изменение длительности этапов нагрева и охлаждения.

Установлено, что более высокие результаты по прочности получены при сушке по режимам 4, 7 и 8 для бетонов с соотношением фракций брикета и отработанного неформованного материала 60/40. Изменение длительности сушки при 90 °С или подъем ее температуры до 180 °С изменяют показатель прочности в сторону увеличения. Следует отметить, что показатели образцов из отработанного бетона без добавки брикета значительно ниже, чем после его введения.

Выводы

Разработаны бетоны на магнийфосфатном цементе из отработанного неформованного материала с добавкой форстеритового брикета. Установлено влияние состава шихты и режима сушки на этот показатель.

Отмечено, что при твердении магнийфосфатных форстеритсодержащих материалов при разных режимах сушки происходит образование ньюбериита, гидроксофосфатов Mg_2PO_4OH и $Mg_9(SiO_4)_4(OH)_2$.

Построены графические зависимости показателя прочности при сжатии от фракционного состава шихты и времени сушки. Обнаружено, что повышение первоначальной температуры

сушки до 120 °С не позволяет улучшить эту характеристику. Более вероятный фактор влияния на прочность — увеличение длительности сушки при 90 и 180 °С.

Установлено, что в бетонах только из отработанного неформованного материала прочность составляет 10–13 МПа, тогда как после введения брикета фракции <3 мм она увеличивается до 15–20 МПа.

Рекомендуемые составы бетонов должны содержать 50–60 % брикета фракции <3 мм и обрабатываться по режимам 4, 7 и 8, что обеспечит прочность материала.

Прочность при сжатии бетонов, разработанных в ходе проведенного исследования, показывает, что отработанный неформованный материал может быть использован вторично при введении в шихту брикета из отхода производства Ковдорского ГОКа.

Список источников

1. Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Огнеупорный бетон из отходов горнорудного производства Ковдорского ГОКа // Огнеупоры и техническая керамика. 2018. № 11–12. С. 30–38.
2. Belogurova Olga, Savarina Marina, Sharai Tatyana. Refractory concretes from waste of Kovdor mining and processing plant by magnesium phosphate cement // American Journal Environmental Protection. 2021. Vol. 10 (6). P. 149–157. doi: 10.11648/j.ajep.20211006.14.
3. Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharay T. V. Effect of drying on properties of magnesium phosphate materials from Kovdor mining and enrichment combine waste // Refract. Ind. Ceram. 2023. Vol. 64, № 2. P. 159–167. https://doi:10.1007/s11148-023-00819-9.
4. Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Формовочные смеси из отхода Ковдорского ГОКа // Литейное производство. 2023. № 6. С. 23–27.
5. Судакас Л. Г. Фосфатные вяжущие системы. СПб.: РИА «Квинтет», 2008. 260 с.
6. Будников П. П., Хорошавин Л. Б. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. М.: Металлургия, 1971. 192 с.
7. Хорошавин Л. Б. Магнезиальные бетоны. М.: Металлургия, 1990. 168 с.
8. Хорошавин Л. Б., Перепелицын В. А., Кононов В. А. Магнезиальные огнеупоры: справочник. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 576 с.
9. Копейкин В. А., Перова А. П., Рашкован И. Л. Материалы на основе металлофосфатов. М.: Химия, 1976. 200 с.
10. Soudee E. Liants phosphomagnesiens — mecanique de prise et durabilite: diss. Doctorat. Lyon, 1999, 266 p. URL: http://theses.insa-lyon.fr/publication/1999ISAL0049/these.pdf.
11. Kinoshita Makio, Kiyoshi Itatani and Akira Kishioka Thermal analysis of $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ under various reduced pressures // Gypsum and Lime. 1982. Vol. 177. P. 13–19.

References

1. Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharaj T. V. Ogneupornyj beton iz othodov gornorudnogo proizvodstva Kovdorskogo GOKa [Refractory concrete from mining waste of Kovdor GOK]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and Technical Ceramics], 2018, no. 11-12, pp. 30–38. (In Russ.).
2. Belogurova Olga, Marina Savarina, Tatyana Sharai. Refractory concretes from waste of Kovdor mining and processing plant by magnesium phosphate cement. *Am. J. Envir. Protec*., 2021, Vol. 10 (6), pp. 149–157. doi:10.11648/j.ajep.20211006.14.
3. Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharay T. V. Effect of drying on properties of magnesium phosphate materials from Kovdor mining and enrichment combine waste. *Refract. Ind. Ceram*., 2023, Vol. 64, no. 2, pp. 159–167. https://doi:10.1007/s11148-023-00819-9.
4. Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharaj T. V. Formovochnye smesi iz othoda Kovdorskogo GOKa [Molding Mixtures from Waste of the Kovdor GOK]. *Litejnoe proizvodstvo* [Foundry Production], 2023, no. 6, pp. 23–27. (In Russ.).
5. Sudakas, L. G. *Fosfatnye vyazhushchie sistemy* [Phosphate binding systems]. Saint Petersburg, RIA “Kvintet”, 2008, 260 p. (In Russ.).
6. Budnikov P. P., Horoshavin L. B. *Ogneupornye betony na fosfatnyh svyazkah* [Refractory concretes on phosphate binders]. Moscow, Metallurgy, 1971, 192 p. (In Russ.).
7. Horoshavin L. B. *Magnezial'nye betony* [Magnesia concretes]. Moscow, Metallurgiya, 1990, 68 p. (In Russ.).

8. Horoshavin L. B. Perepelicyn V. A., Kononov V. A. *Magnezial'nye ogneupory* [Magnesia refractories]. Moscow, Intermet Inzhiniring, 2001, 576 p. (In Russ.).
9. Kopeikin V. A., Perova A. P., Rashkovan I. L. *Materialy na osnove metallofosfatov* [Materials based on metal phosphates]. Moscow, Chemistry, 1976, 200 p. (In Russ.).
10. Soudee E. Liants phosphomagnesiens – mecanique de prise et durabilite: diss. Doctorat. Lyon, 1999, 266 p. Available at: http://theses.insa-lyon.fr/publication/1999ISAL0049/these.pdf.
11. Kinoshita Makio, Kiyoshi Itatani and Akira Kishioka. Thermal analysis of $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ under various reduced pressures. *Gypsum and Lime*, 1982, Vol. 177, pp. 13–19.

Информация об авторах

О. А. Белогурова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
М. А. Саварина — инженер 1-й категории.

Information about the authors

O. A. Belogurova — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
M. A. Savarina — Engineer.

Статья поступила в редакцию 22.05.2025; одобрена после рецензирования 13.06.2025; принята к публикации 27.06.2025.
The article was submitted 22.05.2025; approved after reviewing 13.06.2025; accepted for publication 27.06.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 201–204.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 201–204.

Научная статья
УДК 574.2:579.266:072
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.034

ОКИСЛЕНИЕ КРАСНОГО ФОСФОРА КУЛЬТУРОЙ *ASPERGILLUS NIGER* F-4815D

Антон Зуфарович Миндубаев[1], Эдуард Викторович Бабынин[2], Эдуард Лаврентьевич Гоголашвили[3], Алина Раисовна Галимова[4]
[1, 2]Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия
[3]Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”», Казань, Россия
[4]Казанский национальный исследовательский технический университет имени А. Н. Туполева, Казань, Россия
[1]mindubaev-az@yandex.ru, http://orcid.org/ 0000-0002-8596-7805
[2]edward.b67@mail.ru, http://orcid.org/ 0000-0003-2285-8879
[3]gogolashvili@iopc.ru, http://orcid.org/ 0000-0003-1398-2683
[4]ARGalimova@kai.ru, http://orcid.org/0000-0002-7535-1724

Аннотация
Показаны первые количественные данные по биодеградации красного фосфора *Aspergillus niger* F-4815D, которые свидетельствуют о достоверном увеличении скорости окисления красного фосфора, выраженном через накопление фосфат-ионов — конечного продукта окисления — под воздействием метаболизма растущего в культуральной среде аспергилла. По сравнению с контролем — стерильной средой, содержащей красный фосфор, скорость возрастает в 1,25 раза.

Ключевые слова:
биодеградация, красный фосфор, элементный фосфор, *Aspergillus niger* F-4815D
Для цитирования:
Окисление красного фосфора культурой *Aspergillus niger* F-4815D / А. З. Миндубаев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 201–204. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.034.

Original article

RED PHOSPHORUS OXIDATION BY *ASPERGILLUS NIGER* F-4815D CULTURE

Anton Z. Mindubaev[1], Edward V. Babynin[2], Edward L. Gogolashvili[3], Alina R. Galimova[4]
[1, 2]Federal Research Center “Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences”, Kazan, Russia
[3]Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry—Subdivision of the Federal Research Center “Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences”, Kazan, Russia
[4]Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev—KAI, Kazan, Russia
[1]mindubaev-az@yandex.ru, http://orcid.org/ 0000-0002-8596-7805
[2]edward.b67@mail.ru, http://orcid.org/ 0000-0003-2285-8879
[3]gogolashvili@iopc.ru, http://orcid.org/ 0000-0003-1398-2683
[4]ARGalimova@kai.ru, http://orcid.org/0000-0002-7535-1724

Abstract
The present work shows the first quantitative data on the biodegradation of red phosphorus by *Aspergillus niger* F-4815D. These data indicate a significant increase in the rate of red phosphorus oxidation, expressed through the accumulation of phosphate ions, the final product of oxidation, under the influence of the metabolism of Aspergillus growing in culture medium. Compared with the control, sterile medium containing red phosphorus, the rate increases by a factor of 1,25.

Keywords:
biodegradation, red phosphorus, elemental phosphorus, *Aspergillus niger* F-4815D
For citation:
Red phosphorus oxidation by Aspergillus niger F-4815D culture / A. Z. Mindubaev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 201–204. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.034.

Введение

Еще лет двадцать назад считалось аксиомой, что биодеградации могут быть подвержены только углеродистые соединения. Предполагалось, что способность микроорганизмов к обезвреживанию токсичных неорганических соединений техногенного происхождения носит исключительный характер или вовсе отсутствует.

Однако исследования последних лет позволили пересмотреть эти устоявшиеся взгляды. Недавние работы [1; 2] показали способность грибов аспергиллов перерабатывать типичные неорганические вещества — белый фосфор и минерал сподумен, в том числе для компенсации специально предусмотренной нехватки фосфатов в культуральной среде. Красный фосфор значительно менее опасен в обращении, чем белый, и попытки использовать его в качестве высококонцентрированного фосфорного удобрения делались уже полвека назад [3]. Тем не менее продукты горения красного фосфора токсичны для человека и других организмов. Причем пары красного фосфора после охлаждения трансформируются в белый фосфор, обладающий высокой огнеопасностью и токсичностью. Помимо этого, красный фосфор более термодинамически устойчив в сравнении с белым и, следовательно, должен медленнее и с большим трудом подвергаться биологической, ферментативной деструкции.

В более ранней работе [4] дано исключительно качественное описание биодеградации красного фосфора. Разумеется, количественные показатели данного процесса имеют важнейшее значение, поскольку, только получив их, можно с полным правом говорить о метаболизме данного вещества. Представленная работа стала первой попыткой измерения скорости биодеградации красного фосфора.

Результаты

Колориметрический анализ фосфат-ионов в водной среде проведен по методике [5]. Нижний порог определения 0,01 мг/л. Спектрометр Ecoview B-1100. Государственных стандартных образцов (ГСО) растворов фосфатов в наличии не было, но ГОСТ позволяет самостоятельно готовить растворы из соли. Анализ длится 1,5–2 ч.

Анализ проводили в трех вариантах. Контроль — стерильная среда с красным фосфором. Опыт — посев гриба *Aspergillus niger* AM1 ВКМ F-4815D на красный фосфор. Третий вариант — посев гриба *A. niger* F-4815D в среду без источников фосфора. Посев производили в фальконы с 3 мл культуральной среды состава (г/л) NaCl — 2,5; $MgSO_4$ — 0,5; KNO_3 — 2,0; глюкоза — 8,0. В контроли и опыты добавляли по 0,1 г порошка красного фосфора. Поскольку красный фосфор нерастворим в воде, внесение навесок одинакового веса представляло сложность.

Культивировали при 28 °C. Все посевы проводили в трех повторах, итого девять проб. Анализ проводили дважды: в день посева (нулевая точка) и спустя две недели (14 сут), когда биомасса гриба созрела. Второй анализ проводили только с контролем и опытом — предполагалось, что в третьем варианте концентрация фосфат-ионов заведомо не изменится. Общее количество проб — пятнадцать.

Кроме того, проанализировали в трех повторах состав культуральной среды с глюкозой в качестве источника углерода, но без источников фосфора. Предполагалось, что глюкоза степени чистоты Ч могла содержать примесь фосфатов.

Красный фосфор ЧДА приобретен в АО «Камтэкс-Химпром», г. Пермь, имеет консистенцию порошка, хранится в пластиковой заводской таре.

Для определения содержания фосфора в органических удобрениях широко используется метод, предложенный Дениже [6].

Биомассу гриба F-4815D на красном фосфоре наращивали четырьмя посевами, чтобы накопить количество, достаточное для анализа фосфатов в золе. Доращивали до спорообразования. Биомассу хранили в пяти пробирках Эппендорфа в замороженном виде при -20 °C. Перенос биомассы из фальконов в эппендорфы осуществляли прокаленной в пламени спиртовки микробиологической петлей. При этом с биомассой в пробирки попадало очень незначительное количество культуральной среды. Жидкость, скапливающаяся в эппендорфах, вероятно, не культуральная среда, а внутриклеточная

жидкость, освободившаяся после замораживания и оттаивания биомассы. Перед анализом биомассу объединили шпателем в чашку Петри, высушили при 105 °С до постоянного веса, затем озолили в муфельной печи при 500 °С.

Определенная сложность заключалась в том, что мы не знали, с какой скоростью окисляется красный фосфор в среде и какая концентрация фосфат-ионов присутствует в среде изначально.

Оказалось, что красный фосфор сильно загрязнен фосфатами. Прибор показывает «зашкал» даже при 200-кратном разведении. В отличие от белого фосфора, красный фосфор полностью очистить от фосфатов нельзя. Будучи полимерным веществом, он всегда содержит окисленные фосфатные группы на концах макромолекул. К тому же красный фосфор при хранении, особенно в присутствии следов влаги, медленно диспропорционирует до фосфорной кислоты и фосфина (специфический запах последнего исходит от красного фосфора, с которым ведется работа).

В замере через 14 дней разбавляли пробы в 2 500 раз, чтобы избежать «зашкала». В целом в опытах концентрация фосфата выше, чем в контролях. Однако разброс значений между повторами велик. Это связано со сложностью внесения красного фосфора в культуральную среду. Он нерастворим в воде, поэтому внести точную концентрацию в объеме раствора не удается.

Для точной оценки биодеградации красного фосфора требовалось к измеренной концентрации фосфат-ионов в культуральной среде прибавить содержание фосфатов в биомассе гриба, поскольку живой организм интенсивно поглощает фосфат-ионы из окружающей среды. Соответственно, можно предполагать, что с учетом фосфатов в биомассе разница между контролем и опытом должна быть существенной.

Итого разница концентрации фосфат-ионов в опыте (среда с грибом аспергиллом) и контроле (стерильная среда) составляет 1,2–1,3 раза. Результат статистически значимый и свидетельствует о соответствующем увеличении скорости окисления красного фосфора до фосфорной кислоты в присутствии живого микроорганизма. Следует отметить, что в нулевой точке концентрация фосфатов в стерильной среде с красным фосфором составила 87,56 мг/л; в среде с красным фосфором и спорами 85,57 мг/л, а со спорами без источников фосфора — 1,36 мг/л. Эти величины усреднены из трех повторов и указывают на то, что концентрация фосфат-ионов в стерильной среде изначально даже превышала таковую в среде со спорами гриба. То есть более интенсивный рост концентрации фосфата действительно связан с жизнедеятельностью аспергилла. Концентрация фосфат-ионов в стерильной среде без источников фосфора составила всего 0,56 мг/л — следовые количества, которыми можно пренебречь. Соответственно, *используемая глюкоза примесь фосфатов не содержит*.

Выводы

Результаты означают, что красный фосфор действительно подвергается биодеградации [7]. Можно предполагать, что, если бы красный фосфор изначально не был сильно загрязнен фосфорной кислотой, как в данном случае, возможно, скорость микробного метаболизма этого вещества была бы еще выше, а разница с контролем еще значительнее. Но в присутствии избыточных концентраций фосфатов гриб просто не нуждается в биодеградации элементного фосфора, и это отрицательно сказывается на скорости его биологического окисления.

Следует особо подчеркнуть, что сравнительно низкая химическая активность красного фосфора делает полученные результаты более достоверными. В случае белого фосфора сложно разделить процессы ферментативного и неферментативного, спонтанного окисления кислородом.

Список источников

1. Миндубаев А. З., Бабынин Э. В., Минзанова С. Т., Миронова Л. Г., Бадеева Е. К. Биодеградация промышленных поллютантов при помощи штаммов *Aspergillus niger* // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 1, № 14. С. 171–179. doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.1.031.
2. Миндубаев А. З., Клементьев С. В., Сидоров М. Ю., Байдуллаев З. Т., Гостева А. Н. Извлечение лития из сподумена двумя штаммами черного аспергилла // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 1, № 15. С. 294–296. doi: 10.37614/2949-1215.2024.15.1.048.
3. Sokolov A. V., Talanov N. D., Gladkova K. F., Speranskaya G. V., Bulaeva V. G., Vasil’eva L. V. Red Phosphorus as Fertilizer // Khim. Sel'sk. Khoz. 1976. Vol. 14. P. 22–24.

4. Миндубаев А. З., Бабынин Э. В., Волошина А. Д., Бадеева Е. К., Минзанова С. Т., Миронова Л. Г., Акосах Й. А. Биологическая детоксикация белого и красного фосфора // Южно-Сибирский научный вестник. 2020. № 4 (32). С. 73–81. doi: 10.25699/SSSB.2020.32.4.007.
5. Брехова Л. И., Стахурлова Л. Д. Методы количественного анализа удобрений: Учебно-методическое пособие для вузов / ред. А. П. Воронина. Воронеж: Изд. ВГУ, 2006. 39 с.
6. ГОСТ 1№8309-2014. 2014.
7. Миндубаев А. З., Галимова А. Р., Кузнецова О. Н., Ахбарова Л. И., Бабынин Э. В., Бадеева Е. К. Биотрансформация красного фосфора в фосфаты при помощи *Aspergillus niger* // Вестник технологического университета. 2023. Т. 26, № 10. С. 41–45. doi: 10.55421/1998-7072_2023_26_10_41.

References

1. Mindubaev A. Z., Babynin E. V., Minzanova S. T., Mironova L. G., Badeeva E. K. Biodegradatsiya promyshlennikh pollutantov pri pomoshi shtammov *Aspergillus niger* [The industrial pollutants biodegradation of using *Aspergillus niger* strains]. *Trudi Kol'skogo Nauchnogo Tsentra RAN. Seriya Teckhnicheskiye Nauki* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences], 2023, Vol, 14, No. 1, pp. 171–179. doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.1.031. (In Russ.).
2. Mindubaev A. Z., Klementiev S. V., Sidorov M. Y., Baidullaev Z. T., Gosteva A. N. Izvlecheniye litiya iz spodumena dvumya shtammami tschornogo aspergilla [Lithium extraction from spodumene by two strains of black aspergillus]. *Trudi Kol'skogo Nauchnogo Tsentra RAN. Seriya Teckhnicheskiye Nauki* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences], 2024, Vol. 1/2024, No. 15, pp. 294–296. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.048. (In Russ.).
3. Sokolov A. V., Talanov N. D., Gladkova K. F., Speranskaya G. V., Bulaeva V. G., Vasil'eva L. V. Red Phosphorus as Fertilizer. *Khim. Sel'sk. Khoz*, 1976, Vol. 14, pp. 22–24.
4. Mindubaev A. Z., Babynin E. V., Voloshina A. D., Badeeva E. K., Minzanova S. T., Mironova L. G., Akosah Y. A. Biologicheskaya detoksikatsiya belogo i krasnogo fosfora [White and red phosphorus biological detoxication]. *Yuzhno-Sibirskiy Nauchniy Vestnik* [South-Siberian Scientific Bulletin], 2020, no. 4 (32), pp. 73–81. (In Russ.). doi: 10.25699/SSSB.2020.32.4.007.
5. Brekhova L. I., Stakhurlova L. D. *Metodi kolichestvennogo analiza udobreniy* [Methods of quantitative analysis of fertilizers]. Voronezh, Izd. VSU, 2006, 39 p. (In Russ.).
6. GOST No 8309-2014. 2014. (In Russ.).
7. Mindubaev A. Z., Galimova A. R., Kuznetsova O. N., Akhbarova L. I., Babynin E. V., Badeeva E. K. Biotransformatsiya krasnogo fosfora v fosfati pri pomoshi *Aspergillus niger* [Biotransformation of red phosphorus in phosphates by *Aspergillus niger*]. *Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta* [Herald of Technological University], 2023, Vol. 26, No 10, pp. 41–45. (In Russ.). doi: 10.55421/1998-7072_2023_26_10_41.

Информация об авторах

А. З. Миндубаев — кандидат химических наук, ведущий специалист;
Э. В. Бабынин — кандидат биологических наук, доцент;
Э. Л. Гоголашвили — кандидат химических наук, доцент;
А. Р. Галимова — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

A. Z. Mindubaev — PhD (Chemistry), Leading Specialist;
E. V. Babynin — PhD (Biology), Associate Professor;
E. L. Gogolashvili — PhD (Chemistry), Associate Professor;
A. R. Galimova — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 16.03.2025; одобрена после рецензирования 07.04.2025; принята к публикации 21.04.2025.
The article was submitted 16.03.2025; approved after reviewing 07.04.2025; accepted for publication 21.04.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 205–210.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 205–210.

Научная статья
УДК 691.545: 666.972.163:691.327.32
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.035

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ТЕХНОГЕННЫХ ДОБАВОК НА УДЕЛЬНУЮ ПРОЧНОСТЬ ЛЕГКОГО БЕТОНА НА ПОРИСТОМ ЗАПОЛНИТЕЛЕ

Светлана Валентиновна Бастрыгина
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, s.bastrygina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-3279-8419

Аннотация

В работе приводятся результаты исследований по повышению удельной прочности легкого бетона на мелкодисперсном пористом заполнителе путем использования алюмосиликатных микросфер и комплексных техногенных добавок. Удельная прочность разработанных составов составляет 40 МПа, бездобавочного состава — 30 МПа. Введение в состав легкого бетона техногенных отходов позволит заменить до 50 % цемента без потери прочностных свойств, снизив при этом плотность бетона и повысив удельную прочность.

Ключевые слова:

алюмосиликатные микросферы, комплексные техногенные добавки, легкий бетон, удельная прочность

Для цитирования:

Бастрыгина С. В. Влияние комплексных техногенных добавок на удельную прочность легкого бетона на пористом заполнителе // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 205–210. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.035.

Original article

THE EFFECT OF COMPLEX MAN-MADE ADDITIVES ON THE SPECIFIC STRENGTH OF LIGHTWEIGHT CONCRETE ON POROUS AGGREGATE

Svetlana V. Bastrygina
Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia, s.bastrygina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-3279-8419

Abstract

The paper presents the results of research on increasing the specific strength of lightweight concrete on a finely dispersed porous aggregate by using aluminosilicate microspheres and complex technogenic additives. The specific strength of the developed compounds is 40 MPa, and for the additive free compounds is 30 MPa. The introduction of man-made waste into lightweight concrete will make it possible to replace up to 50 % of cement without loss of strength properties, while reducing the density of concrete and increasing specific strength.

Keywords:

alumosilicate microspheres, complex technogenic additives, lightweight concrete, specific strength

For citation:

Bastrygina S. V. The effect of complex man-made additives on the specific strength of lightweight concrete on porous aggregate // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 205–210. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.035.

Введение

Применение легких бетонов из-за невысокой прочности ограничивается строительством слабонесущих и ограждающих конструкций. Однако сочетание низкой плотности, характерной для легких бетонов, и высокой прочности, присущей высокопрочным бетонам, позволяет значительно расширить область применения легких бетонов. Использование такого материала обеспечивает здания и сооружения, с одной стороны, требуемыми прочностными свойствами, а с другой — позволяет существенно экономить на общем весе [1]. Для оценки технической

эффективности применения бетонов используется показатель удельной прочности, характеризующий величину предела прочности при сжатии на единицу относительной плотности. Для высокопрочных бетонов удельная прочность $R_{уд} \geq 25$ МПа.

Задача исследований заключалась в повышении удельной прочности легкого бетона как за счет снижения плотности, так и за счет повышения прочности при сжатии.

Понизить плотность бетона планировалось введением в состав бетонной смеси алюмосиликатных микросфер (АСМ), имеющих низкую насыпную плотность и проявляющих пуццоланическую активность, повысить прочность — за счет модифицирования цементного вяжущего природными и техногенными добавками.

Результаты

Одним из видов техногенных отходов, которые получили широкое применение благодаря сочетанию своих свойств, обеспечивающих требуемые показатели по физико-механическим, теплофизическим и эксплуатационным характеристикам [2–4], являются микросферы — легкая фракция золы уноса, представляющая собой мелкодисперсный, сыпучий порошок, состоящий из полых тонкостенных частиц сферической формы алюмосиликатного состава диаметром в несколько десятков или сотен микрон. Сферы находятся в тесном взаимодействии с продуктами гидролиза и гидратации цемента и выполняют роль структурирующего элемента, проявляющего пуццоланическую активность [5; 6].

Задача исследований заключалась в изучении влияния АСМ на физико-механические свойства (плотность и прочность) легкого бетона с заполнителем на основе вспучивающихся сланцев.

В работе использовали АСМ производства ООО «Экосфера» (г. Новосибирск), отобранные с водной поверхности золоотвала Новосибирской ТЭЦ-5, работающей на кузнецких углях марок Г и Д. Химический состав микросфер, мас. %: SiO_2 — 62,72; Al_2O_3 — 19,65; Fe_2O_3 — 2,96; CaO — 1,82; MgO — 1,62; TiO_2 — 0,91; Na_2O — 1,29; K_2O — 3,02; C — 0,20; п. п. п. — 0,43. Насыпная плотность 420 кг/м^3, истинная — 2,31 г/см^3, удельная поверхность, определенная на приборе ПСХ-8, составляет 406 м^2/кг. Гранулометрический состав АСМ: более 0,4 мм — 0,30 %; 0,4–0,315 мм — 0,98%; 0,315–0,16 мм — 42,48 %; 0,16–0,125 мм — 24,54 %; 0,125–0,08 мм — 24,22 %; 0,08–0,063 мм — 3,68 %; менее 0,063 мм — 3,80 %. Эффективная удельная активность естественных радионуклидов 194±14 Бк/кг.

Было установлено, что замена от 20 до 30 % цемента микросферами понижает плотность бетона на 2,8–11,2 % по сравнению с бездобавочным составом. Прочностные свойства при этом повышаются на 10–30 %. Повышение прочности происходит за счет упрочнения контактной зоны между цементным камнем и АСМ вследствие физико-химического взаимодействия продуктов гидратации цемента с микросферами. Введение микросфер также приводит к увеличению удельной прочности. Наибольшую удельную прочность имеет бетон, содержащий в своем составе 20 % микросфер. Учитывая, что наибольшее снижение плотности без потери прочностных свойств обеспечивает состав с 30 %-й заменой цемента микросферами, он был взят для дальнейших исследований.

В качестве модифицирующих добавок использовали: микрокремнезем (МК), улавливаемый в результате очистки отходящих газов, образующихся при выплавке высокопроцентного ферросилиция в открытых печах (АО «Кузнецкие ферросплавы», г. Новокузнецк), шунгизитовую пыль (ШП), улавливаемую на складе готовой продукции при производстве шунгизита, термообработанную при 500 °С глину ермаковского месторождения (ЕГ), а также золошлаковую смесь Апатитской ТЭЦ (ЗШС), направляемую системой гидроудаления в отвал. Более подробная информация о физико-химических и структурных характеристиках добавок, а также их влиянии на физико-механические свойства бетона приведена в [7; 8]. Также было установлено, что внесение каждого вида добавки, вне зависимости от подбора состава, приводит к повышению прочности бетона. Химический состав добавок приведен в табл. 1, поверхностные характеристики — в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав модифицирующих добавок

Вид	Химический состав, мас. %										
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	TiO_2	Na_2O	K_2O	SO_3	п. п. п.
МК	94,20	0,47	0,60	3,31	0,36	0,30	—	0,73	0,69	—	3,43
ШП	53,10	19,05	16,25	1,15	2,25	3,03	2,42	0,30	0,40	0,28	0,87
ЕГ	59,37	15,29	4,25	1,59	2,62	2,77	0,96	2,98	2,17	0,04	5,32
ЗШС	52,48	17,57	13,74	1,03	2,43	2,32	1,23	1,31	1,30	0,41	2,94

Таблица 2

Поверхностные характеристики добавок

Добавка	Насыпная плотность, кг/м^3	Удельная поверхность
МК	355	19,43 м^2/г (FlowSorbII 2300)
ШП	855	488 м^2/кг (ПСХ-8А)
ЕГ	700	400 м^2/кг (ПСХ-8А)
ЗШС	950	260 м^2/кг (ПСХ-8А)

Как видно из табл. 1, основными оксидами ШП, ЕГ и ЗШС являются SiO_2, Al_2O_3, CaO и Fe_2O_3. Микрокремнезем содержит в своем составе до 94,2 % SiO_2.

Поверхностные характеристики, приведенные в табл. 2, показали, что шунгизитовая пыль и термообработанная глина имеют примерно одинаковую насыпную плотность и удельную поверхность. Золошлаковая смесь отличается от них меньшей удельной поверхностью. Самую низкую насыпную плотность имеет микрокремнезем.

Согласно критериям качества добавок (модулю основности, силикатному модулю и коэффициенту качества — не приведены), можно предположить, что большую гидравлическую активность, кроме микрокремнезема, будут иметь ШП и ЗШС по сравнению с ЕГ. Повышенный силикатный модуль термообработанной глины будет способствовать увеличению прочности в более позднем возрасте.

Цель исследования заключалась в разработке комплексных добавок для модификации цементного камня и изучении их влияния на физико-механические свойства легкого бетона на пористом заполнителе.

Были использованы следующие материалы: а) вяжущее: портландцемент ЦЕМ I 42,5Н (г. Стерлитамак); б) пористый заполнитель: обработанные угольной пылью и вспученные при 1 150 °С глинистые сланцы фракций 0–3 и 3–5 мм насыпной плотностью 640 и 670 кг/м^3 в соотношении 0,4:0,6. Количество заполнителя во всех составах было одинаковым и составляло в расчете на 1 м^3: фр. 3–5 см — 326 кг/510 л, фр. менее 3 мм — 276 кг/410 л; в) алюмосиликатные микросферы (30 % от массы цемента); г) компоненты добавок: микрокремнезем, шунгизитовая пыль, термообработанная ермаковская глина, золошлаковая смесь. Содержание добавок в составе вяжущего приведено в табл. 3; д) вода затворения.

Для снижения водопотребности и увеличения подвижности в состав бетонной смеси вводили пластифицирующую добавку Glenium® 51 в количестве 0,5–0,6 % от массы цемента.

Таблица 3

Содержание добавок в составе вяжущего

Состав	Содержание добавок в составе вяжущего, мас. %					
	Цемент	АСМ	МК	ШП	ЕГ	ЗШС
1	100	—	—	—	—	—
2	50	30	10	—	—	10
3	50	30	—	10	—	10
4	50	30	—	—	10	10
5	50	30	—	—	—	20

При приготовлении бетонных смесей цемент, микросферы и добавки предварительно смешивались в стеклянных банках с резиновыми пробками в течение 60 мин, затем смесь переносилась в смеситель, куда добавлялась часть воды, и перемешивалась 60 сек. Затем вносился Glenium (60 сек) и пористый заполнитель с остатками воды (60 сек).

Исследование влияния добавок на физико-механические (предел прочности при сжатии, среднюю плотность), теплофизические свойства и структуру бетона проводилось на образцах 5 × 5 × 5 см, изготовленных из равноподвижных смесей. Условия твердения бетона: тепловлажностная обработка (ТВО) по режиму: 2 + 3 + 6 + 2 ч при температуре изотермического прогрева 85 ºС. Испытания бетонных образцов проводились после режимов твердения и сушки, на марочную прочность — через 28 сут.

Результаты влияния добавок на физико-механические свойства бетона приведены на рис. 1.

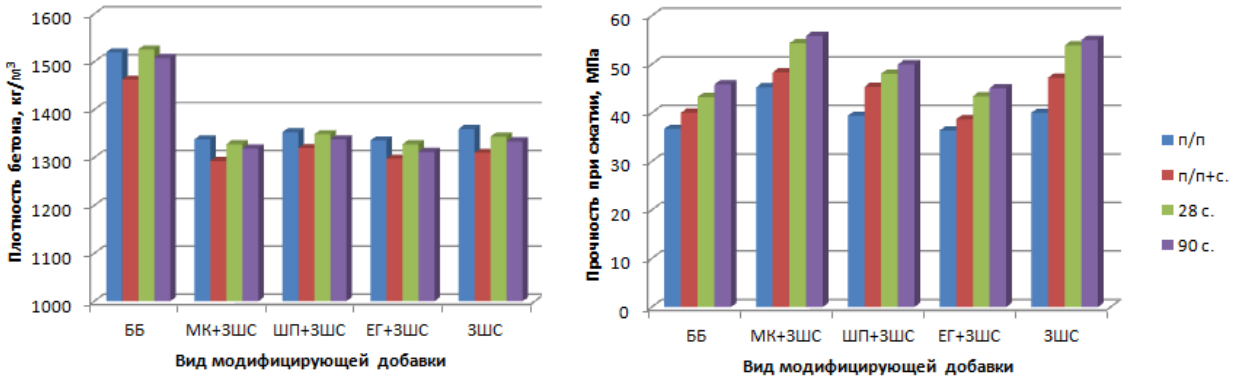


Рис. 1. Зависимости плотности и прочности бетона от вида модифицирующих добавок

Установлено, что совместное введение микросфер и модифицирующих добавок в состав бетона (см. рис. 1) приводит к снижению плотности в проектном возрасте в среднем на 185 кг/м^3, или на 12 %, что согласуется с результатами, приведенными выше. Плотность бетона с комплексными добавками имеет практически одинаковые значения и находится в пределах 1328–1350 кг/м^3 против 1526 кг/м^3 у контрольного состава.

Различия в прочностных свойствах бетона зависят как от химического состава и поверхностных характеристик добавок (насыпной плотности и удельной поверхности), так и от водоцементного отношения.

Наибольшая прочность при сжатии во все сроки твердения наблюдается у состава 2 с комплексной добавкой МК + ЗШС, что обусловлено высокой пуццолановой активностью микрокремнезема и золы. Прирост прочности составляет 23, 26 и 22 % после пропарки на 28 и 90 сут твердения соответственно. При использовании в качестве добавки ЗШС прочность бетона сопоставима с прочностью состава 2. Введение ШП и ЕГ совместно с ЗШС в состав бетона приводит к меньшим значениям прочности по сравнению с микрокремнеземом и золошлаковой смесью, что, скорее всего, связано с более высоким водоцементным отношением этих составов.

Результаты теплофизических исследований показали, что контрольный состав бетона имеет самое высокое значение теплопроводности — 0,444 Вт/(м·°С), составы с добавками — 0,430; 0,436; 0,430; 0,437 Вт/(м·°С) соответственно для 2, 3, 4 и 5-го составов, что обусловлено более низкой плотностью этих бетонов за счет введения АСМ.

Зависимость удельной прочности от вида добавок (рис. 2) показывает, что наиболее высокие показатели обеспечивает введение в состав бетона смеси МК + ЗШС и ЗШС. Удельная прочность бетона с этими добавками составляет в среднем 42 МПа, бездобавочного состава — 30 МПа.

Для изучения фазовых превращений и оценки потери химически связанной воды проводился дериватографический анализ (ДТА) бетона. Было установлено, что наименьшие потери отмечаются в составах с добавками МК + ЗШС и ЗШС, наибольшие — с термообработанной глиной, что подтверждает результаты по прочности, приведенные выше.

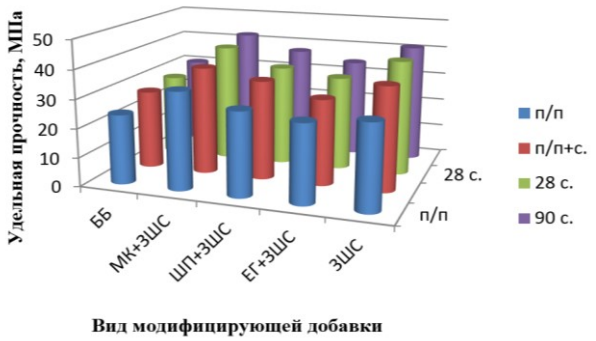
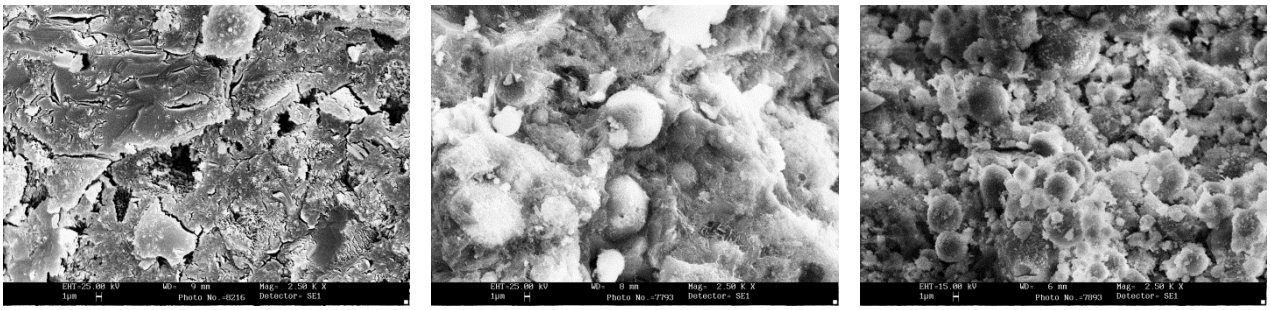


Рис. 2. Зависимость удельной прочности бетона от вида модифицирующих добавок

По результатам РФА установлено, что при введении добавок ускоряется гидратация клинкерных минералов, что связано со взаимодействием более активных микрокремнезема и глинозема с клинкерными минералами. На рентгенограммах бетона, модифицированного добавками, наблюдается снижение интенсивности отражения портландита $Ca(OH)_2$, что может говорить о связывании его в гидросиликаты кальция, и уменьшение рефлексов клинкерных минералов по сравнению с контрольным составом.

Для подтверждения полученных результатов по формированию структуры бетона с комплексными добавками проводили микроскопические исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 420 (рис. 3).



а *б* *в*

Рис. 3. Микроструктура образцов бетона:
а — контрольный состав; *б* — состав с МК + ЗШС; *в* — состав с ЗШС

Установлено, что структура бетонов с добавками (для примера взяты составы 2 и 5) отличается от контрольного (бездобавочного) наличием в трещинах и порах дополнительного количества новообразований в виде плотных скоплений волокнистых кристаллов, морфология которых идентична гидросиликатам кальция типа CSH (I), тогда как контрольный образец характеризуется достаточно неоднородной и дефектной структурой с менее закристаллизованным поровым пространством.

Выводы

Проведенными исследованиями показана эффективность модифицирования бетона комплексными добавками на основе МК, ШП, ЕГ и ЗШС. Введение в состав легкого бетона техногенных отходов, таких как алюмосиликатные микросферы, микрокремнезем, шунгизитовая пыль и золошлаковая смесь, позволяет заменить до 50 % цемента без потери прочностных свойств, снизив при этом плотность бетона и повысив удельную прочность. Увеличить прочность при сжатии и, соответственно, удельную прочность можно использованием в качестве вяжущего высокомарочных цементов.

Список источников

1. Иноземцев А. С., Королев Е. В. Динамика развития высокопрочных лёгких бетонов. Анализ мировых достижений // Международный научно-исследовательский журнал. 2013. № 12–1 (19). С. 87–94.

2. Данилин Д. Д. Полые микросферы из зол-уноса — многофункциональный наполнитель композиционных материалов // Цемент и его применение. 2012. № 4. С. 100–105.
3. Исследование алюмосиликатных микросфер из золы-уноса электростанций, использующих угли Кузбасса / З. Р. Исмагилов, Н. В. Шикина, Н. В. Журавлева и др. // Химия твердого топлива. 2015. № 4. С. 49–57.
4. Саградян А. А., Зимакова Г. А. Исследование пуццоланической активности зольных микросфер // Известия вузов. Строительство. 2012. № 2. С. 43–47.
5. Орешкин Д. В., Беляев К. В., Семенов В.С. Полые стеклянные микросферы и прочность цементного камня // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2010. № 11. С. 45–47.
6. Иноземцев А. С., Королев Е. В. Полые микросферы — эффективный заполнитель для высокопрочных легких бетонов // Промышленное и гражданское строительство. 2013. № 10. С. 80–83.
7. Бастрыгина С. В., Конохов Р. В. Влияние кремнеземсодержащих добавок на прочностные свойства легкого бетона на пористом заполнителе // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. 2022. Т. 1, № 2. С. 58–66. (входит в РИНЦ).
8. Бастрыгина С. В. Влияние добавок термоактивированных глин на прочность и структурообразование цементного камня // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 145–150. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.025.

References

1. Inozemcev A. S., Korolev E. V. Dinamika razvitiya vysokoprochnykh lyogkikh betonov. Analiz mirovykh dostizhenij [Dynamics of development of high-strength lightweight concretes. Analysis of global achievements]. *Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal* [International research journal], 2013, No 12–1 (19), pp. 87–94. (In Russ.).
2. Danilin D. D. Polye mikrosfery iz zol-unosa — mnogofunkcional'nyj napolnitel' kompozicionnyh materialov [Hollow fly ash microspheres—multifunctional filler of composite materials]. *Cement i ego primenenie* [Cement and its application], 2012, No 4, pp. 100–105. (In Russ.).
3. Ismagilov Z. R., Shikina N. V., Zhuravleva N. V., Potokina R. R., Rudina N. A., Ushakov V. A., Teryaeva T. N. Issledovanie alyumosilikatnyh mikrosfer iz zoly-unosa elektrostancij, ispol'zuyushchih ugli Kuzbassa [Investigation of aluminosilicate microspheres from fly ash of power plants using coal from Kuzbass]. *Himiya tverdogo topliva* [Chemistry of solid fuels], 2015, No 4, pp. 49–57. (In Russ.).
4. Sagradyan A. A., Zimakova G. A. Issledovanie puccolanicheskoj aktivnosti zol'nyh mikrosfer [Investigation of the pozzolanic activity of ash microspheres]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo* [News of universities. Construction], 2012, No 2, pp. 43–47. (In Russ.).
5. Oreshkin D. V., Belyaev K. V., Semenov V. S. Polye steklyannye mikrosfery i prochnost' cementnogo kamnya [Hollow glass microspheres and the strength of cement stone]. *Stroitel'stvo neftyanyh i gazovyh skvazhin na sushe i na more* [Construction of oil and gas wells on land and at sea], 2010, No 11, pp. 45–47. (In Russ.).
6. Inozemcev A. S., Korolev E. V. Polye mikrosfery — effektivnyj zapolnitel' dlya vysokoprochnyh legkih betonov [Hollow microspheres—an effective filler for high–strength lightweight concrete]. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo* [Industrial and civil engineering], 2013, No 10, pp. 80–83. (In Russ.).
7. Bastrygina S. V., Konohov R. V. Vliyanie kremnezemsoderzhashchih dobavok na prochnostnye svojstva legkogo betona na poristom zapolnitele [The effect of silica-containing additives on the strength properties of lightweight concrete }on porous aggregate]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Estestvennye i gumanitarnye nauki* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Natural Sciences and Humanities], 2022, vol. 1, No 2, pp. 58–66. (In Russ.).
8. Bastrygina S. V. Vliyanie dobavok termoaktivirovannyh glin na prochnost' i strukturoobrazovanie cementnogo kamnya [The effect of additives of thermally activated clays on the strength and structure formation of cement stone]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences], 2023, vol. 14, No 4, pp. 145–150. (In Russ.). doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.025.

Информация об авторе

С. В. Бастрыгина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the author

S. V. Bastrygina — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 23.05.2025; одобрена после рецензирования 13.06.2025; принята к публикации 27.06.2025.
The article was submitted 23.05.2025; approved after reviewing 13.06.2025; accepted for publication 27.06.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 211–217.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 211–217.

Научная статья
УДК 666.9.022.2:666.972.12:691.32
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.036

ПРИМЕНЕНИЕ ЩЕБНЯ И ПЕСКА ИЗ ШЛАКА ОТКРЫТОГО АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «КОЛЬСКАЯ ГМК» ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БЕТОНОВ

Татьяна Павловна Белогурова[1], Светлана Валентиновна Бастрыгина[2], Ирина Анатольевна Миханошина[3], Евгений Минбалиевич Салахов[4], Фадеев Антон Михайлович[4]
[1, 2, 3]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[4]АО «Кольская горно-металлургическая компания», Мончегорск, Россия
[1]t.belogurova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-9395-4705
[2]s.bastrygina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-3279-8419
[3]i.mikhanoshina@ksc.ru

Аннотация
Изучены свойства щебня и песка из отсевов дробления шлака ОАО «Кольская ГМК». Показано, что данные материалы могут быть использованы для строительных и дорожных работ, в том числе в качестве заполнителя бетонов. Разработаны бетоны на основе шлаковых заполнителей с добавкой тонкомолотого шлака. Установлено, что шлакобетон классов B40-B45 с морозостойкостью F_1300 и истираемостью G1 может применяться при возведении гражданских и промышленных сооружений, а также в дорожном строительстве.

Ключевые слова:
шлак, щебень, песок, заполнители, свойства, шлакобетон, прочность, морозостойкость
Для цитирования:
Белогурова Т. П., Бастрыгина С. В., Миханошина И. А. Применение щебня и песка из шлака открытого акционерного общества «Кольская ГМК» для производства бетонов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 211–217. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.036.

Original article

USE OF CRUSHED STONE AND SAND FROM SLAG OF KOLA MMC FOR THE PRODUCTION OF CONCRETE

Tatiana P. Belogurova[1], Svetlana V. Bastrygina[2], Irina A. Mikhanoshina[3], Evgeny M. Salakhov[4], Anton M. Fadeev[4]
[1, 2, 3]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[4]Kola Mining and Metallurgical Company, Monchegorsk, Russia
[1]t.belogurova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-9395-4705
[2]s.bastrygina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-3279-8419
[3]i.mikhanoshina@ksc.ru

Abstract
The properties of crushed stone and sand from slag crushing sieve of the Kola Mining and Metallurgical Company (Kola MMC) have been studied. It has been shown that these materials can be used for construction and road works, including concrete aggregate. Concretes based on slag aggregates with the addition of finely ground slag have been developed. It was established that slag concrete of classes B40-B45 with frost resistance F_1300 and abrasion resistance G1 can be used in the construction of civil and industrial structures, as well as in road construction.

Keywords:
slag, crushed stone, sand, filler, properties, slag concrete, strength, frost resistance
For citation:
Belogurova T. P., Bastrygina S. V., Mikhanoshina I. A. Use of crushed stone and sand from slag of Kola MMC for the production of concrete // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 211–217. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.036.

Введение

Горнопромышленный комплекс, составляющий основу экономики Мурманской области, представлен предприятиями добывающей, перерабатывающей, горно-химической и металлургической промышленности.

В результате их деятельности в регионе ежегодно складируется более 210 млн т горных отходов, негативно воздействующих на окружающую среду. Одним из крупных металлургических предприятий является ОАО «Кольская ГМК», направляющая в отвал шлаки цветной металлургии, которые представляют собой объемные виды отвальных продуктов, занимающих большие территории.

Утилизация техногенных отходов имеет большое социально-экономическое значение. Важность максимально полезного использования техногенных отходов подтверждается Стратегией развития Арктической зоны РФ, одной из основных задач которой является создание технологической инфраструктуры вовлечения техногенных отходов в производство.

Методика проведения испытаний

Техногенные отходы металлургических производств начали широко использоваться наряду с природными в качестве заполнителей для бетонов еще в начале XX в. [1; 2]. В настоящее время существует большая нормативная база государственных стандартов, содержащая как требования к материалам из шлака черной и цветной металлургии для производства заполнителей, бетонов и изделий, так и методики их испытаний. На основании изучения этих документов было установлено, что физико-механические испытания щебней и песков из шлаков проводят по тем же стандартам, что и природных песков для строительных работ и щебня из плотных горных пород. С учетом выполненного анализа действующих стандартов, методика проведения испытаний и оценка шлака в качестве крупного и мелкого заполнителя для строительных работ основывалась на нормативных документах, приведенных ниже.

Испытания проводили по нормативным требованиям на заполнители из отвального шлака для строительных работ:

ГОСТ 8269.0-97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний»;

ГОСТ 8735-88 «Песок для строительных работ. Методы испытаний»;

ГОСТ 32861-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Щебень и песок шлаковые. Определение содержания слабых зерен и примесей металла»;

ГОСТ 8296.1-97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы химического анализа».

Результаты испытаний оценивались в соответствии с требованиями:

ГОСТ 5578-2019 «Щебень и песок из шлаков черной и цветной металлургии для бетонов. Технические условия»;

ГОСТ 8267-93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия»;

ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия»;

ГОСТ 3344-83 «Щебень и песок шлаковые для дорожного строительства. Технические условия».

Результаты исследований щебня и песка из шлака

Основные требования к заполнителям из шлака для бетонов характеризуются следующими показателями: химическим и минеральным составом; устойчивостью структуры; прочностью; истираемостью; водопоглощением; морозостойкостью; зерновым составом; содержанием зерен пластинчатой и игловатой форм; содержанием пылевидных частиц, слабых зерен и примесей металла; объемной насыпной массой и плотностью [3].

Исследованием химического и вещественного состава шлаков методами РФА и минералогического анализа на основе EDS в ИХТРЭМС КНЦ РАН установлено, что основными кристаллическими фазами средней пробы шлака являются фаялит Fe_2SiO_4, диопсид $CaMgSi_2O_6$ и магнетит Fe_3O_4. Химический состав шлака представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав средней пробы шлака

Содержание оксидов, мас. %										
SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
36,19	0,27	5,12	8,88	33,65	4,07	7,87	0,12	2,79	0,53	0,27

В составе шлаков преобладают оксиды железа, кремния и магния. Относительно низкое содержание в них оксида кальция (4,07 %) позволяет отнести их к категории кислых. Технологический процесс переработки металлургических шлаков для получения щебня состоит из следующих этапов: слив жидких отходов послойно в шлаковые ямы; полив шлаковой массы водой; кристаллизация состава; разработка остывшей массы экскаватором; сортировка шлака на фракции с последующим дроблением.

Для проведения испытаний усредненная проба щебня в виде кускового материала размером до 70 мм подвергалась дроблению на лабораторной щековой дробилке и рассеивалась на фракции 5–10, 10–20 и 20–40 мм. Содержание фракций в лабораторной пробе щебня учитывалось при расчете средневзвешенных значений результатов испытаний.

На основании испытаний щебня фракции 5–40 мм установлено:

1. По зерновому составу проба щебня фракции 5–40 мм соответствует требованиям ГОСТ 5578-2019, п. 4.2.5, табл. 1 и ГОСТ 3344-83, п. 1.2.2, табл. 1 к щебню из шлака для бетонов и дорожного строительства, а также ГОСТ 8267-93, п. 4.2.2, табл. 1 к щебню для строительных работ.

2. В соответствии с ГОСТ 5578-2019, п. 4.2.8, ГОСТ 8267-93, п. 4.4.2, табл. 3, ГОСТ 3344-83, п. 1.2.5, табл. 3 марка по дробимости щебня из шлака в сухом и водонасыщенном состоянии составляет М1000.

3. Содержание зерен слабых пород в щебне составляет 0 %. Согласно ГОСТ 5578-2019, п. 4.2.11, ГОСТ 8267-93, п. 4.5, ГОСТ 3344-83, п. 1.2.7, табл. 5 щебень соответствует нормативным требованиям к щебню М1000 (не более 5 %).

4. Содержание в щебне зерен пластинчатой (лещадной) и игловатой форм составляет 0,1 %, что, в соответствии с ГОСТ 5578-2019, п. 4.2.6, табл. 2, ГОСТ 3344-83, п. 1.2.4, ГОСТ 8267-93, п. 4.3.2, позволяет отнести его к 1-й (кубовидной) группе щебня (до 10 %).

5. Истираемость щебня, определенная в полочном барабане с шарами, — 18,4 %, что, в соответствии с ГОСТ 5578-2019, п. 4.2.9, ГОСТ 8267-93 п. 4.4.3, табл. 6, ГОСТ 3344-83, п. 1.2.6, табл. 4, соответствует марке по истираемости И1 (потери массы до 25 %).

6. Наличие в щебне глины в комках не обнаружено, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 5578-2019, п. 4.4.6, ГОСТ 3344-83, п. 1.2.3 (не более 0,25 %).

7. Содержание пылевидных и глинистых частиц в щебне составляет 0,6 %, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 5578-2019, п. 4.2.13, ГОСТ 8267-93 п. 4.7.1 (менее 1 % для марки М1000), ГОСТ 5578-2019, п. 4.4.5, ГОСТ 3344-83, п. 1.2.3 (не более 3 %).

8. По содержанию сульфатов, сульфидов и по потерям при прокаливании щебень из шлака соответствует требованиям ГОСТ 5578-2019:

— содержание сульфатов и сульфидов в щебне в пересчете на SO_3 — 3,63 мас. % (по ГОСТ 5578-2019, п. 4.4.4 не более 4,5 мас. %);

— потери при прокаливании — 3,35 мас. % (по ГОСТ 5578-2019, п. 4.4.1 не более 7 мас. %).

9. Потери массы щебня при определении устойчивости его структуры против всех видов распадов составляют 0,8 %, что соответствует требованиям ГОСТ 5578-2019, п. 4.4.3 (силикатный — не более 5 %, железистый — не более 8 %) и ГОСТ 8267-93 п. 4.8.1 (не более 3 % для М1000).

10. Морозостойкость щебня, определенная ускоренным способом в растворе сульфата натрия, после 15 циклов испытаний составляет 0,5 %, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 5578-2019, п. 4.2.9, ГОСТ 8267-93 п. 4.6.2, табл. 8, ГОСТ 3344-83, п. 1.2.9, табл. 6 (потери массы менее 1 %) и соответствует марке щебня по морозостойкости F400.

11. Реакционная способность щебня, определенная по содержанию в нем реакционноспособного кремнезема, составляет 36,0 ммоль/л, что соответствует требованиям ГОСТ 8269-97, п. 4.22.2 и приложению А ГОСТ 8267-93 (не более 50 ммоль/л) и позволяет считать щебень нереакционноспособным по отношению к щелочам.

12. Содержание металлических примесей в щебне из шлака составляет 0,3 %, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 5578-2019, п. 4.2.12, ГОСТ 3344-83, п. 1.2.8 (не более 5 %).

13. Испытания щебня на наличие органических примесей по ГОСТ 8269.0-97, п. 4.14 показали, что раствор гидроксида натрия окрашен светлее эталонного раствора, что свидетельствует об отсутствии в песке органических примесей.

14. Радиационно-гигиеническая оценка щебня из шлака показала, что эффективная удельная активность природных радионуклидов в исследованной пробе составляет 48±8 Бк/кг, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 3344-83, п. 1.5.5 (не выше 370 Бк/кг), ГОСТ 5578-2019, п. 4.4.9 (до 740 Бк/кг).

15. Водопоглощение щебня из шлака составляет 2,3 %.

16. Насыпная плотность щебня из шлака составляет 1580 кг/м^3; пустотность — 47,7 %.

17. Средняя плотность зерен щебня составляет 3,02 г/см^3; пористость — 7,6 %.

18. Истинная плотность зерен щебня 3,27 г/см^3.

Шлаковый песок был получен путем отсева из дробленой пробы щебня фракции 0–5 мм.

На основании испытаний песка из отсевов дробления шлака установлено:

1. Зерновой состав песка определялся путем просеивания песка, прошедшего через сито с отверстиями диаметром 5 мм, на наборе сит с круглыми отверстиями диаметром 2,5 мм и с сетками № 1,25; 0,63; 0,315 и 0,16.

В соответствии с ГОСТ 8736-2014, п. 4.2.2–4.2.4, ГОСТ 5578-2019, п. 4.3.1, ГОСТ 3344-83, п. 1.3.1 песок относится по модулю крупности (3,01), остатку на сите 0,63 (62,0 %), по содержанию зерен крупностью менее 0,16 мм (12,5 %), св. 10 мм (0 %) и св. 5 мм (0,25 %) к группе крупного песка I класса.

2. Насыпная плотность песка составляет 1600 кг/м^3; пустотность — 51,5 %.

3. Истинная плотность зерен песка 3,30 г/см^3.

4. По содержанию пылевидных и глинистых частиц (0,6 %) песок удовлетворяет требованиям ГОСТ 8736-2014, п. 4.2.5 (табл. 4) к крупному песку I класса (менее 2 %).

5. Содержание глины в комках составляет 0 %, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 8736-2014, п. 4.2.5, ГОСТ 5578, п. 4.4.6 для крупного песка I класса (не более 0,25 %).

6. По содержанию сульфатов, сульфидов и по потерям при прокаливании дробленый песок соответствует требованиям ГОСТ 5578-2019:

— содержание сульфатов и сульфидов в песке в пересчете на SO_3 — 3,69 мас. % (по ГОСТ 5578-2019, п. 4.4.4 не более 4,5 мас. %);

— потери при прокаливании — 4,02 мас. % (по ГОСТ 5578-2019, п. 4.4.1 не более 7 мас. %).

7. Содержание металлических примесей в песке из шлака составляет 0,8 %, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 5578-2019, п. 4.3.3, 4.4.7; ГОСТ 3344-83, п. 1.3.4 (не более 3 %).

8. Содержание в песке растворимого кремнезема составляет 41,4 ммоль/л и соответствует требованиям ГОСТ 8269-97, п. 4.22.2 и приложению А ГОСТ 8736-2014 (не более 50 ммоль/л), что позволяет считать песок нереакционноспособным по отношению к щелочам.

9. Испытания песка на наличие органических примесей по ГОСТ 8735-88, п. 6 показали, что раствор гидроксида натрия окрашен светлее эталонного раствора, что свидетельствует об отсутствии в песке органических примесей.

10. Эффективная удельная активность природных радионуклидов в исследованной пробе песка составляет 48±8 Бк/кг, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 3344-83, п. 1.5.5, ГОСТ 5578-2019, п. 4.4.9 (не выше 370 до 740).

На основании проведенных испытаний установлено, что щебень и песок из отсевов дробления отвального магнезиально-железистого шлака ОАО «Кольская ГМК» могут быть использованы для строительных и дорожных работ, в том числе в качестве крупного и мелкого заполнителей бетонов.

Разработка составов бетона на шлаковом заполнителе и исследование его свойств

В настоящее время в строительстве разработаны и применяются разнообразные виды бетонов с применением заполнителей на основе металлургических шлаков [4].

Наши исследования были направлены на получение тяжелых бетонов плотной структуры на крупном шлаковом заполнителе фракций 5–10 мм и 10–20 мм и песке из отсевов дробления металлургического шлака ОАО «Кольская ГМК».

При разработке составов бетонов руководствовались требованиями ГОСТ 27006-2019 «Бетоны. Правила подбора состава» с учетом необходимой плотности, прочности, истираемости и морозостойкости бетонов [5]. Бетонные смеси приготавливались по ГОСТ 10181-2000 «Смеси бетонные. Методы испытаний» и ГОСТ 7473-94 «Смеси бетонные. Технические условия». В работе использовался портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Н (ООО «СЛК Цемент», г. Сухой Лог), соответствующий

требованиям ГОСТ 31108-2016 «Цементы общестроительные. Технические условия» и ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия». В качестве пластифицирующей добавки применялся суперпластификатор Glenium 51 химического концерна BASF. Для создания плотной упаковки и максимального заполнения пространства заполнителями в состав бетонной смеси вводилась добавка тонкомолотого шлака с удельной поверхностью 300 $м^2$/кг.

Технология бетонов на шлаковых заполнителях имеет специфические требования [6]. В работе был учтен ряд следующих технологических особенностей приготовления бетона. Во-первых, до начала приготовления смеси (примерно за 1 ч) все заполнители увлажнялись путем орошения из пульверизатора частью воды, требуемой по расчету, чтобы улучшить долговечность будущего бетона. Во-вторых, шлакобетон предусматривает более интенсивное перемешивание бетонной смеси, чем обычный бетон. Поэтому перемешивание осуществлялось в лабораторном бетоносмесителе СБ-142. В-третьих, бетон на шлаке требует применения эффективных способов уплотнения, которое в нашей работе осуществлялось на лабораторной виброплощадке СМЖ-539.ГК с пригрузом. В-четвертых, для шлакобетона назначается более длительный режим тепловой обработки. В наших опытах твердение бетона осуществлялось при нормальных условиях (НТ — температура 20 °С, влажность 80 %) и при тепловлажностной обработке (ТВО) в пропарочной камере КУП-1 по режиму: выдержка после формования — 20 ч, подъем температуры — 4 ч, пропаривание при температуре 85–90 °С — 8 ч, остывание — естественное. В табл. 2 приведены результаты подбора состава бетона на шлаковом заполнителе и прочность бетонов при различных условиях твердения.

Таблица 2

Составы бетонной смеси на шлаковом заполнителе и прочность бетона

№	Состав бетона	Фактический расход материалов, кг/$м^3$						Плотность б. см., кг/$м^3$	Прочность бетона, МПа			
									после ТВО		после НТ	
		Ц	Щ	П	В	Д	Гл		7 сут	28 сут	7 сут	28 сут
1	БШ	450	1200	500	210	—	—	2360	40,2	51,5	38,6	44,8
2	БШ-Гл	435	1200	500	200	—	2,2	2350	42,8	54,1	41,2	51,1
3	БШ-Гл-5	440	1200	500	210	22	2,2	2370	45,6	54,3	40,9	52,5
4	БШ-Гл-10	450	1200	500	215	45	2,3	2410	49,7	58,5	43,7	55,2
5	БШ-Гл-15	460	1200	500	220	70	2,3	2450	38,8	46,4	35,5	42,3

Примечание. БШ — бетон на шлаке без добавок; БШ-ГЛ — бетон на шлаке с добавкой «Глениум-51»; БШ-Гл-5 — бетон на шлаке с добавкой «Глениум-51» и 5 % молотого шлака; БШ-Гл-10 — бетон на шлаке с добавкой «Глениум-51» и 10 % молотого шлака; БШ-Гл-15 — бетон на шлаке с добавкой «Глениум-51» и 15 % молотого шлака.

На основании проведенного подбора составов установлено, что наилучшими свойствами обладает бетонная смесь состава № 4, содержащая 10 % тонкомолотой добавки и 0,5 % суперпластификатора. Результаты прочностных испытаний показали, что прочность образцов шлакобетона всех составов при нормальном твердении уже к 7 сут твердения составляет 35,5–43,7 МПа (соответствует классам бетона В25-В30), а твердевших при пропарке — 38,8–49,7 МПа (соответствует классам бетона В30-В35). При дальнейшем твердении в течение 28 сут образцы нормального твердения достигли классов бетона В30-В40, пропаренные — В35-В45. Более высокие прочностные результаты получены у образцов шлакобетона при тепловой обработке. Наибольшей прочностью обладает шлакобетон с добавкой 10 % молотого шлака, который показал лучшие результаты при всех сроках твердения в любых условиях. Этот состав был выбран для дальнейших испытаний шлакобетона на морозостойкость и истираемость.

Испытание образцов тяжелого бетона на морозостойкость проводилось по ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости» по ускоренному методу при многократном замораживании и оттаивании в растворе хлористого натрия на соответствие его марке по морозостойкости $F_1$300. Испытаниям подвергались 24 образца-куба размером 10 × 10 × 10 см состава № 4 (БШ-ГЛ-10) в возрасте 28 сут, прошедшие тепловлажностную обработку. Прочность образцов определяли по ГОСТ 10180-90 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» в водонасыщенном состоянии до испытаний (контрольные образцы) и через 30, 45 и 75 циклов замораживания

и оттаивания (основные образцы). Морозостойкость оценивалась по потере прочности при сжатии (%) контрольных и основных образцов через заданное количество циклов. Значения прочности образцов и потери (прирост, %) представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытаний на морозостойкость шлакобетона с добавкой молотого шлака (БШ-ГЛ-10)

Номер образца в серии	Прочность образцов бетона, МПа			
	контрольных	основных		
		после 30 циклов	после 45 циклов	после 75 циклов
1	61,8	62,1	63,2	60,8
2	56,6	60,3	60,1	57,3
3	62,2	62,7	62,1	61,2
4	59,3	59,9	60,8	59,6
5	55,9	57,2	61,4	56,7
6	57,5	63,1	62,7	58,5
Среднее в серии	58,9	60,9	61,7	59,0
Снижение (-), прирост (+) прочности, %	0	+3,40	+4,75	+0,17

Результаты испытаний показали, что после 30, 45 и 75 циклов промежуточных испытаний у образцов фиксируется прирост прочности. Наибольший прирост прочности наблюдается у образцов бетона после 45 циклов испытаний. После 75 циклов замораживания-оттаивания в растворе хлористого натрия у образцов бетона также продолжается рост прочности по сравнению с контрольными образцами, но немного медленнее. Снижение прочности не наблюдается.

По результатам статистической обработки бетон состава БШ-10 с добавкой 10 % тонкомолотого шлака соответствует марке по морозостойкости F_1300. Это свидетельствует о том, что в структуре бетона после воздействия попеременного замораживания-оттаивания в растворе соли не происходит заметных деструктивных явлений, отражающихся на его прочности. В бетоне с добавкой тонкомолотого шлака наблюдается активный рост новообразований на поверхности цементных зерен с заполнением межзернового пространства продуктами гидратации и формированием плотной структуры цементного камня с уменьшением размера и объема пор [7]. Поэтому бетон с тонкомолотой добавкой обладает повышенной плотностью и низкой проницаемостью, что обеспечивает его высокую морозостойкость.

Для определения истираемости из образцов-кубов состава БШ-ГЛ-10 размером 100 × 100 × 100 мм были изготовлены образцы-кубы размером 70 × 70 × 70 мм в количестве 4 шт. и испытаны на круге истирания ЛКИ-3 по ГОСТ 13087-2018 «Бетоны. Методы определения истираемости». В результате испытаний среднее значение потери массы образцов составило 0,41 г/см^2, что соответствует марке по истираемости G1 (менее 0,7 г/см^2).

Согласно ГОСТ 13015-2012 «Изделия бетонные и железобетонные для строительства. Общие технические требования», п. 5.6.11 данный бетон можно использовать в изделиях для конструкций, работающих в условиях повышенной интенсивности движения (плиты дорожных и аэродромных покрытий, плиты тротуаров на магистральных проездах и т. п.).

Заключение

На основании проведенных испытаний установлено, что щебень и песок из отсевов дробления шлака ОАО «Кольская ГМК» могут быть использованы для строительных и дорожных работ, в том числе в качестве заполнителя бетонов.

Испытания бетона на шлаковых заполнителях показали, что бетон плотностью 2410 кг/м^3 с добавкой 10 % тонкомолотого шлака по прочности соответствует классам бетона B40-B45, по морозостойкости — марке F_1300, по истираемости — марке G1. Шлакобетон может применяться при возведении гражданских и промышленных сооружений, а также в дорожном строительстве.

Результаты исследований свидетельствуют о возможности и перспективности использования отвального магнезиально-железистого шлака ОАО «Кольская ГМК» в производстве бетонов, что позволит приостановить рост шлаковых отвалов и расширить ресурсный потенциал нерудных строительных материалов Арктической зоны России.

Список источников

1. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве / В. С. Горшков, С. Е. Александров, С. И. Иващенко, И. В. Горшкова. М.: Стройиздат, 1985. 272 с.
2. Пименов А. Т. Прибылов В. С. Вовлечение отходов черной металлургии в производство строительных материалов // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2021. № 4 (748). С. 114–120.
3. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие. Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. 368 с. (Серия: Строительство).
4. Литой щебень из доменных шлаков и бетоны на его основе / С. Е. Александров, В. А. Здоренко, И. В. Колпаков, П. А. Кривилев. М.: Стройиздат, 1979. 208 с.
5. Гатылюк А. Г., Грызлов В. С. Определение оптимального состава мелкозернистого шлакобетона на отходах металлургического производства // Вестник Череповецкого государственного университета. № 2–1 (47). Череповец: ФГБОУ ВПО «ЧГУ», 2013. С. 9–11.
6. Федынин Н. И., Диамант М. И. Высокопрочный мелкозернистый шлакобетон. М.: Стройиздат, 1975. 177 с. (Серия: Наука — строительному производству).
7. Виноградов Б. Н., Гребник Е. А., Гладких К. В. Процессы твердения вяжущих из доменных гранулированных шлаков при водотермальной обработке // Строительные материалы. 1963. № 4. С. 24–28.

References

1. Gorshkov B. C., Aleksandrov S. E., Ivashchenko S. I., Gorshkova I. V. *Kompleksnaya pererabotka i ispol'zovanie metallurgicheskih shlakov v stroitel'stve* [Complex processing and use of metallurgical slags in construction]. Moscow, Strojizdat, 1985, 272 p. (In Russ.).
2. Pimenov A. T. Pribylov V. S. Vovlechenie othodov chernoj metallurgii v proizvodstvo stroitel'nyh materialov [Involvement of ferrous metallurgy waste in the production of building materials]. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Stroitel'stvo* [Bulletin of higher educational institutions. Construction], 2021, No 4 (748), pp. 114–120. (In Russ.).
3. Dvorkin L. I., Dvorkin O. L. *Stroitel'nye materialy iz othodov promyshlennosti. Seriya: Stroitel'stvo* [Construction Materials from Industrial Waste. Series: Building]. Rostov-na-Donu, Feniks, 2007, 368 p. (In Russ.).
4. Aleksandrov S. E., Zdorenko V. A., Kolpakov I. V., Krivilev P. A. *Litoj shcheben' iz domennyh shlakov i betony na ego osnove* [Cast crushed stone from blast furnace slag and concretes based on it]. Moscow, Strojizdat, 1979, 208 p. (In Russ.).
5. Gatylyuk A. G., Gryzlov V. S. Opredelenie optimal'nogo sostava melkozernistogo shlakobetona na othodah metallurgicheskogo proizvodstva [Determination of the optimal composition of fine-grained slag concrete on metallurgical production waste]. *Vestnik Cherepoveckogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Cherepovets State University], 2013, No 2–1 (47), pp. 9–11. (In Russ.).
6. Fedynin N. I., Diamant M. I. *Vysokoprochnyj melkozernistyj shlakobeton. Seriya: Nauka—stroitel'nomu proizvodstvu* [High-strength fine-grained slag concrete. Series: Science—Construction Industry]. Moscow, Strojizdat, 1975, 177 p. (In Russ.).
7. Vinogradov B. N., Grebnik E. A., Gladkih K. V. Processy tverdeniya vyazhushchih iz domennyh granulirovannyh shlakov pri vodotermal'noj obrabotke [Hardening processes of binders from blast furnace granulated slags during hydrothermal treatment]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 1963, No 4, pp. 24–28. (In Russ.).

Информация об авторах

Т. П. Белогурова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
С. В. Бастрыгина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
И. А. Миханошина — ведущий инженер.
Е. М. Салахов — главный менеджер управления экологической безопасности.

Information about the authors

T. P. Belogurova — PhD (Engineering), Senior Researcher;
S. V. Bastrygina — PhD (Engineering), Senior Researcher;
I. A. Mikhanoshina — Lead Engineer.
E. M. Salakhov — Chief Manager of the Environmental Safety Department.

Статья поступила в редакцию 27.05.2025; одобрена после рецензирования 17.06.2025; принята к публикации 01.07.2025.
The article was submitted 27.05.2025; approved after reviewing 17.06.2025; accepted for publication 01.07.2025.

Научная статья
УДК 691.32
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.037

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЧИВОСТИ СОСТАВА И СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ SIO_2-TIO_2 НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И САМООЧИЩАЮЩИЕСЯ СВОЙСТВА МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА

Вера Владимировна Тюкавкина[1], Анна Васильевна Цырятьева[2]
[1, 2]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]v.tiukavkina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-1593-8782
[2]a.tsyriateva@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-0654-8686

Аннотация

Изучена взаимосвязь между химическим, фазовым и дисперсионным составами, фотокаталитической активностью нанокомпозитов SiO_2-TiO_2 и физико-механическими, самоочищающимися свойствами мелкозернистого бетона. Выявлено, что с увеличением содержания аморфного кремнезема и уменьшением диоксида титана в составе SiO_2-TiO_2 прочность бетона повышается, а способность к самоочищению уменьшается. С увеличением удельной поверхности SiO_2-TiO_2 прочность и способность к самоочищению бетона улучшаются, при этом оптимальное количество добавки снижается и составляет 1–3 % от массы цемента.

Ключевые слова:

нанокомпозиты SiO_2-TiO_2, мелкозернистые бетоны, портландцемент, прочность при сжатии и изгибе, способность к самоочищению, фотокаталитическая активность

Благодарности:

авторы выражают благодарность д. т. н. Л. Г. Герасимовой, к. х. н. А. Г. Касикову, Е. А. Белогуровой за предоставление образцов TiO_2-SiO_2 для исследований.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0018.

Для цитирования:

Тюкавкина В. В., Цырятьева А. В. Влияние изменчивости состава и свойств нанокомпозитов SiO_2-TiO_2 на механические и самоочищающиеся свойства мелкозернистого бетона // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 218–223. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.037.

Original article

INFLUENCE OF VARIABILITY OF COMPOSITION AND PROPERTIES OF SiO_2-TiO_2 NANOCOMPOSITES ON MECHANICAL AND SELF-CLEANING PROPERTIES OF FINE-GRAINED CONCRETE

Vera V. Tiukavkina[1], Anna V. Tsyriateva[2]
[1, 2]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[1]v.tiukavkina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-1593-8782
[2]a.tsyriateva@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-0654-8686

Abstract

The relationship has been studied between the chemical, phase, and dispersion compositions, the photocatalytic activity of SiO_2-TiO_2 nanocomposites, and the physico-mechanical, self-cleaning properties of fine-grained concrete. It was found that with an increase in the content of amorphous silica and a decrease in titanium dioxide in the composition of SiO_2-TiO_2, the strength of concrete increases, and the ability to self-clean decreases. With an increase in the specific surface area of SiO_2-TiO_2, the strength and self-cleaning ability of concrete improve, while the optimal amount of additive decreases and amounts to 1–3% of the cement weight.

Keywords:

SiO_2-TiO_2 nanocomposites, fine-grained concretes, Portland cement, compressive and flexural strength, self-cleaning ability, photocatalytic activity

Acknowledgments:

The authors would like to thank L. G. Gerasimova, PhD, A. G. Kasikov, PhD, and E. A. Belogurova for providing TiO_2-SiO_2 samples for research.

Funding:

State task on the topic of research No FMEZ-2022-0018.

For citation:
Tiukavkina V. V., Tsyriateva A. V. Influence of variability of composition and properties of SiO_2-TiO_2 nanocomposites on mechanical and self-cleaning properties of fine-grained concrete // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 218–223. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.037.

Введение

Строительные самоочищающиеся бетоны считаются перспективными экологичными материалами, которые могут эффективно снизить затраты на техническое обслуживание, а также улучшить эстетическую устойчивость и общую долговечность зданий благодаря их превосходной стойкости к загрязнению и свойствам самоочистки. Нанокомпозиты TiO_2-SiO_2 в составе цементных композитов способствуют приобретению ими самоочищающихся, бактерицидных свойств, улучшают механические свойства цементного камня [1–3].

В ранее проведенных нами исследованиях было установлено, что используемые для получения цементных композитов титаносиликатные порошки, полученные с использованием промышленных отходов или являющиеся таковыми, характеризуются большим разнообразием состава и свойств [4]. В связи с изменчивостью состава и свойств титаносиликатных порошков в задачу данного исследования входило установление взаимосвязей между химическим, фазовым и дисперсионным составами, фотокаталитической активностью (ФКА) исследуемых титатаносиликатных порошков и физико-механическими и самоочищающимися свойствами мелкозернистого бетона (МЗБ).

Материалы и методы

Для проведения исследований в качестве нанодисперсных добавок фотокаталитичекого и структурирующего действия рассматривались нанокомпозиты TiO_2-SiO_2, являющиеся отходами производства либо полученные с использованием техногенного сырья. В качестве вяжущего использовали портландцемент класса СЕМ I 52,5Н и ЦЕМ I 42,5Н. Заполнителем в бетон служил кварцевый песок с модулем крупности 2,3, содержание SiO_2 98,3 мас. %. Для равномерного распределения TiO_2-SiO_2 в составе бетонной смеси использовали суперпластификатор (СП) на основе поликарбоксилатного эфира Glenium 51 компании ООО «БАСФ Строительные системы» с плотностью 1,10 ± 0,02 г/см^3 либо проводили предварительную ультразвуковую диспергацию в 0,15 % растворе гексаметафосфата натрия (ПАВ). Для изучения влияния TiO_2-SiO_2 добавки на основные свойства МЗБ готовили цементный раствор, состоящий из 1 части цемента и 3 частей песка, в котором часть цемента заменяли TiO_2-SiO_2. Для определения физико-механических свойств и ФКА из цементного раствора готовили образцы размерами 4 × 4 × 16 либо 2 × 2 × 10 см. Методика приготовления образцов приведена в работе [5].

Самоочищающиеся свойства МЗБ оценивали по изменению окраски 0,5 % спиртового раствора метиленового синего (МС) и (или) 0,5 % водного раствора родамина Б (РБ), нанесенных на поверхность бетонных образцов, под воздействием ультрафиолетового (УФ) и видимого света (ВС). Для облучения образцов использовалась УФ-лампа Camelion мощностью 18 Вт с длиной волны 365 нм. Расстояние от источника УФ-излучения до поверхности образцов составляло 20 см, другие источники света отсутствовали. При облучении видимым светом использовалась лампа дневного света. Образцом сравнения при определении фотокаталитической активности служил коммерческий диоксид титана Degussa P25.

Результаты

Основные свойства нанокомпозитов SiO_2-TiO_2, используемых для исследований, приведены в таблице. Использованные в работе титаносиликатные порошки отличались друг от друга, помимо способа получения: а) содержанием основных компонентов (SiO_2 и TiO_2), при этом имели одинаковый фазовый состав и удельную поверхность ($S_{уд}$); б) фазовым составом (и обладали близкими показателями химического состава и $S_{уд.}$); в) удельной поверхностью (и характеризовались подобными химическим и фазовым составами).

Несмотря на различия в химическом и фазовом составах, удельной поверхности, все образцы (за исключением образца 2-2, характеризующегося малым содержанием TiO_2 (7,1 мас. %)), проявляют ФКА, близкую к Р25 в УФ-области спектра, а при воздействии ВС — более высокую. Образец 2-3, обладающий наибольшей удельной поверхностью ($S_{уд.}$ 534 м^2/г,), в связи с высокой степенью

агрегации частиц проявил ФКА только после ультразвукового диспергирования в водном растворе в присутствии ПАВ (см. табл.).

При выполнении поставленной задачи нами было изучено влияние изменчивости химического, фазового и дисперсионного составов на прочностные и самоочищающиеся свойства МЗБ.

Основные свойства нанокомпозитов SiO_2-TiO_2

Маркировка образца	Фазовый состав	Содержание, мас. %		$S_{уд.}$, $м^2/г$	Степень разложения МС, % через 240 мин при облучении	
		TiO_2	SiO_2		УФ	ВС
1. TiO_2-SiO_2, являющиеся отходами производства титаносиликатного сорбента						
1-1	Структура подобна слабо раскристаллизованному иванюкиту	39,5	21,1	50,2	100	87
1-2	Смесь натистита, зорита и иванюкита	23,4	35,0	36,6	83	55
1-3	Смесь SIV, AM-4, ETS-4	39,1	21,6	205	83	53
2. TiO_2-SiO_2, полученные на основе кремнеземсодержащих остатков выщелачивания магнезиально-железистых шлаков комбината «Печенганикель» и сульфата титана						
2-1	Анатаз и аморфный кремнезем	55,4	43,0	183	88	61
2-2	Аморфные фазы TiO_2 и SiO_2	7,1	64,6	507	Инертен	
2-3	Аморфные фазы TiO_2 и SiO_2	79,0	19,8	534	68*	38*
3. TiO_2-SiO_2, полученные методом планетарного шарового размола SiO_2 и TiO_2						
3-1	Анатаз и аморфный кремнезем	49,2	49,4	141	75	45
3-2	Анатаз и аморфный кремнезем	50,9	48,2	277	83	54
3-3	Анатаз и аморфный кремнезем	45,2	46,3	360	89	62
P25	Анатаз, рутил	99,4	–	50	87	23

* В присутствии ПАВ.

Применение нанокомпозитов TiO_2-SiO_2 в составе цементной матрицы не только способствует приобретению самоочищающихся свойств, но и улучшает механические свойства цементного камня. Присутствие нано-SiO_2 позволяет улучшить прочностные характеристики, в то время как TiO_2 проявляет фотокаталитическую активность. Влияние изменчивости химического состава на прочность при сжатии и способность к самоочищению приведено на рис. 1, 2. TiO_2-SiO_2 в состав цементного раствора вводили после предварительной ультразвуковой диспергации в 0,15 % ПАВ. Было установлено, что с увеличением содержания аморфного кремнезема и уменьшением анатаза в составе TiO_2-SiO_2 (образцы 2-2, 2-3, $S_{уд.}$ 507 и 534 $м^2/г$, см. табл.) прочность МЗБ повышается, а способность к самоочищению уменьшается (см. рис. 1). Менее выраженный эффект зависимости прочностных свойств бетона от содержания SiO_2 (35,0 и 21,1 мас. %, образцы 1–1, 1–2, см табл.) наблюдается при использовании в качестве добавки синтетических титаносиликатов (см. рис. 2). Фотокаталитическая активность МЗБ, модифицированного синтетическими титаносиликатами, в большей мере зависит от степени кристалличности их структуры.

Анализ результатов свойств бетонов в зависимости от фазового состава TiO_2-SiO_2 (образцы 2–1, 1–3, $S_{уд.}$ 183 и 205 $м^2/г$, см. табл.) при прочих равных параметрах и условиях показал, что наибольший прирост прочности фиксируется для образцов, содержащих добавку, фазовый состав которой представлен аморфным кремнеземом, также поверхность этого состава обладает повышенной способностью к самоочищению (рис. 3). Для равномерного распределения TiO_2-SiO_2 в бетонной смеси на последней стадии перемешивания вводили суперпластификатор Glenium 51 в количестве 0,29 % от массы цемента. Определено, что способность к самоочищению бетонной поверхности в первую очередь зависит от степени кристалличности титаносиликатной добавки, с увеличением степени кристалличности титаносиликатных порошков увеличивается фотокаталитическая активность мелкозернистого бетона.

Эффективность действия титаносиликатных добавок в бетоне зависит, помимо химического и фазового составов, от их удельной поверхности, а также от количества добавки, введенной в цементный раствор. Из приведенных на рис. 4 данных видно, что с увеличением удельной

поверхности с 144 до 360 м^2/г TiO_2-SiO_2 реакционная способность добавки повышается, вследствие чего ее количество, необходимое для получения максимальной прочности, уменьшается (см. рис. 4). При изменении удельной поверхности TiO_2-SiO_2 от 141 до 360 м^2/г оптимальное количество титаносиликатной добавки в составе бетона уменьшается с 3,0 до 1,0 % от массы цемента. Более высокие показатели прочности при сжатии через 28 сут твердения соответствуют составу бетона, модифицированному TiO_2-SiO_2, с удельной поверхностью 277 м^2/г.

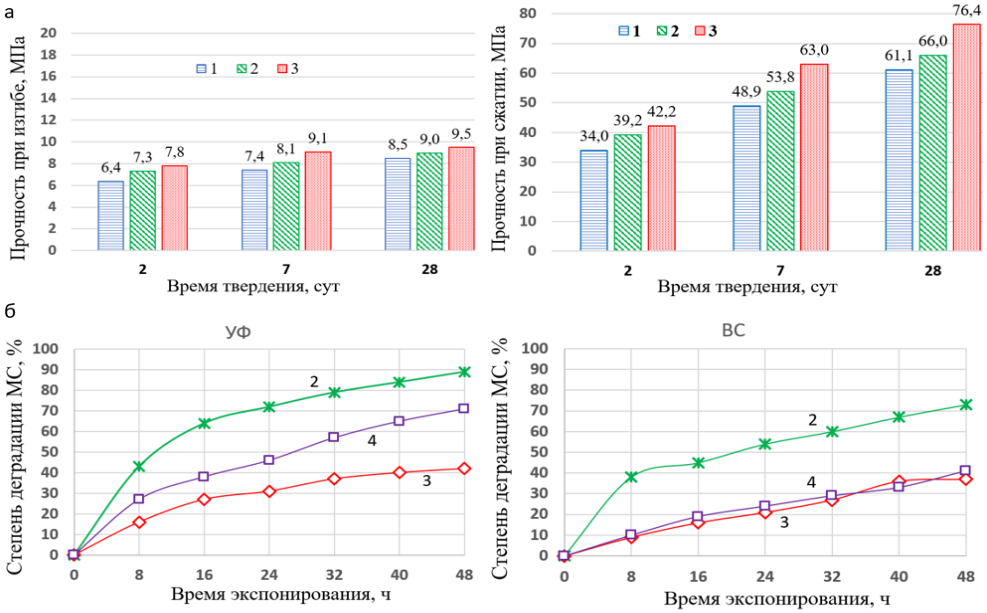


Рис. 1. Прочность (*а*) и фотокаталитическая активность (*б*) мелкозернистого бетона в зависимости от химического состава титаносиликатной добавки:
1 — без добавки; *2*, *3* — с 1 мас. % TiO_2-SiO_2 (образцы 2-2, 2-3 соответственно), ЦЕМ I 52,5Н

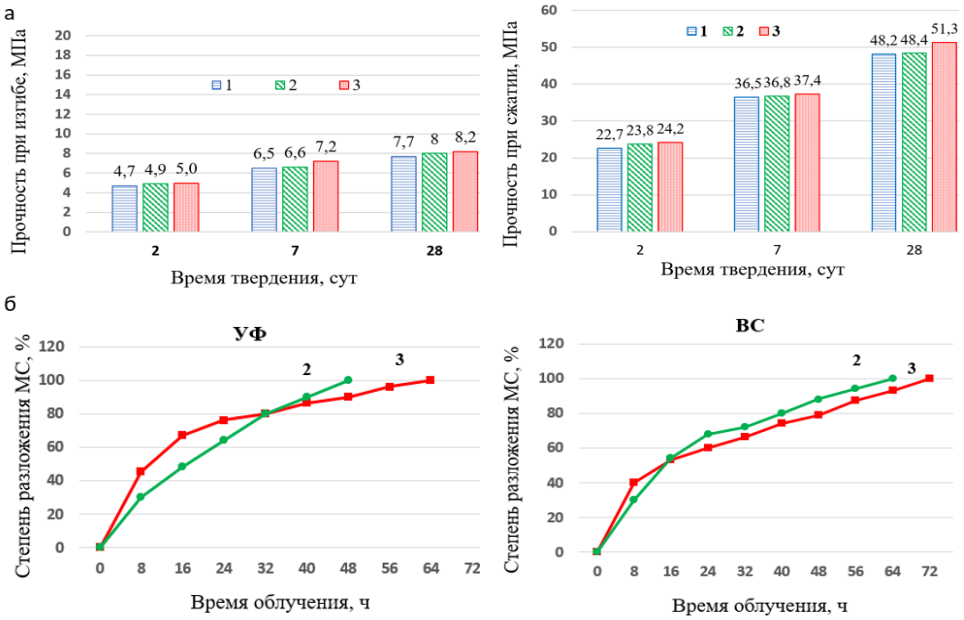


Рис. 2. Влияние изменчивости химического состава синтетических титаносиликатов на прочность (*а*) и способность к самоочищению (*б*) МЗБ:
1 — без добавки; *2*, *3* — с 2,0 % TiO_2-SiO_2 (образцы 1-2, 1-1 соответственно), ЦЕМ I 42,5Н

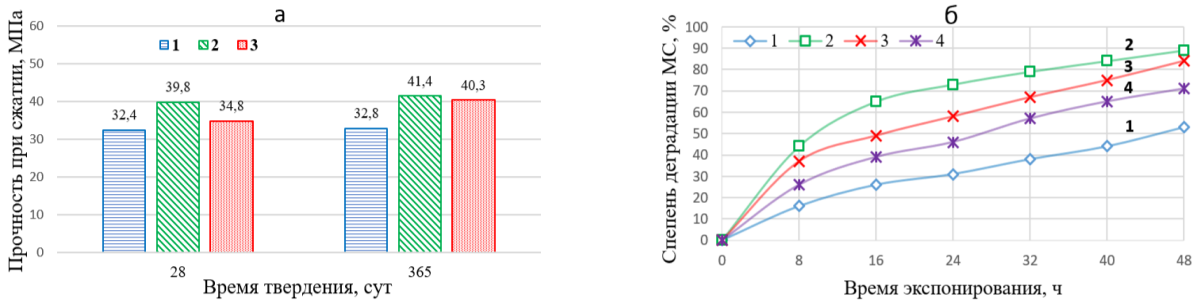


Рис. 3. Влияние фазового состава на прочность (*а*) и фотокаталитическую активность (*б*) мелкозернистого бетона: без добавки (*1*); с 2 % TiO_2-SiO_2 со структурой аморфного кремнезема и анатаза (образец 2-1); 2 % TiO_2-SiO_2 со структурой синтетического титаносиликата (образец 1-3); 2 % P25 (*4*), ЦЕМ I 42,5Н

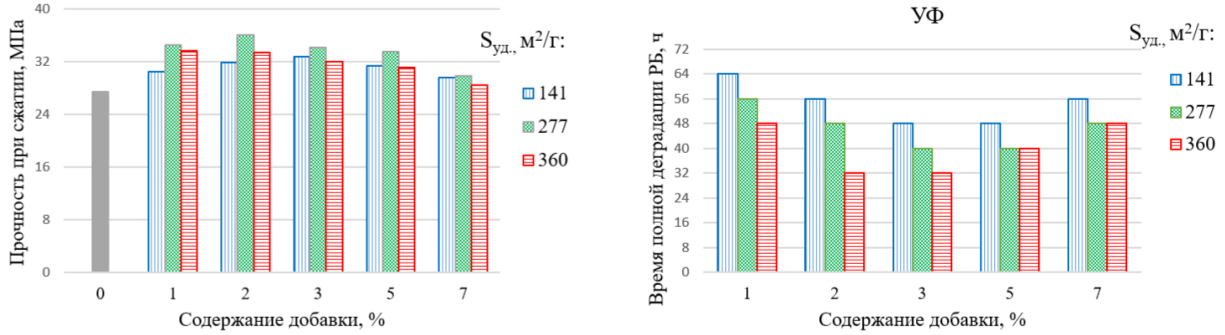


Рис. 4. Изменение прочности при сжатии и способности к самоочищению поверхности МЗБ в зависимости от удельной поверхности и количества введенной в состав бетона добавки

Способность к самоочищению бетонной поверхности улучшается с увеличением удельной поверхности TiO_2-SiO_2. Лучшую способность к самоочищению при УФ-облучении показал бетон, содержащий 2–3 мас. % TiO_2-SiO_2 с удельной поверхностью 360 м^2/г (см. рис. 4). Увеличение добавки более 3 % ведет к снижению самоочищающейся способности бетона, что, вероятнее всего, связано с агломерацией наночастиц, вызванной их большим количеством в бетоне, и высокой удельной поверхностью, приводящей к неравномерному распределению частиц TiO_2-SiO_2 в бетонной смеси.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлены взаимосвязи между химическим, фазовым и дисперсионным составом, фотокаталитической активностью TiO_2-SiO_2 и физико-механическими, физико-химическими и самоочищающимися свойствами МЗБ. Определено, что оптимальное количество титаносиликатной добавки в составе мелкозернистого бетона в зависимости от состава и свойств титаносиликатного порошка должно составлять 1–3 % от массы цемента.

Список источников

1. Giada M. C., Gemelli, Luna M., Zarzuela R., Almoraima Gil Montero M. L., Carbu M., Moreno-Garrido I., Mosquera M. J. 4-Year in-situ assessment of a photocatalytic TiO_2/SiO_2 antifouling treatment for historic mortar in a coastal city // Building and Environment. 2022. V. 225. P. 109627. URL: https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2022.109627.
2. Giovanni S. B., Shigueaki T. A., Costa Eleani M. Hardened oil well cement paste modified with TiO_2@SiO_2 nanoparticles: Physical and chemical properties / aria // Constr. and Build. Mater. [Электронный ресурс]. 2023. V. 367. P. 130282. doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.130282.
3. Luna M., Delgado J. J., Romero I., Montini T., Almoraima Gil M. L., Martínez-López J., Fornasiero P., Mosquera M. J. An enhancement of de-polluting and self-cleaning properties by nanoparticle design // Constr. and Build. Mater. [Электронный ресурс]. 2022. V. 338. P. 127349. doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.127349.
4. Тюкавкина В. В., Цырятьева А. В. Аспекты использования нанодисперсных титаносиликатных добавок в составе цементной композиции // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. 2022. Т. 1, № 2. С. 75–82. doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.009.

5. Тюкавкина В. В., Цырятьева А. В. Фотокаталитически активный мелкозернистый бетон на основе титаносиликатных отходов // Строительные материалы. 2024. № 7. С. 48–53. doi:https://doi.org/10.31659/0585-430X-2024-826-7-48-53.

References

1. Giada M. C., Gemelli, Luna M., Zarzuela R., Almoraima Gil Montero M. L., Carbu M., Moreno-Garrido I., Mosquera M. J. 4-Year in-situ assessment of a photocatalytic TiO_2/SiO_2 antifouling treatment for historic mortar in a coastal city. *Building and Environment*, 2022, Vol. 225, pp. 109627. Available at: https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2022.109627.
2. Giovanni S. B., Shigueaki T. A., Costa Eleani M. Hardened oil well cement paste modified with $TiO_2@SiO_2$ nanoparticles: Physical and chemical properties / aria. *Constr. and Build. Mater.*, 2023, Vol. 367, pp. 130282. doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.130282.
3. Luna M., Delgado J. J., Romero I., Montini T., Almoraima Gil M. L., Martínez-López J., Fornasiero P., Mosquera M. J. An enhancement of de-polluting and self-cleaning properties by nanoparticle design. *Constr. and Build. Mater.*, 2022, Vol. 338, pp. 127349. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127349.
4. Tyukavkina V. V., Cyryat'eva A. V. Aspekty ispol'zovaniya nanodispersnyh titanosilikatnyh dobavok v sostave cementnoj kompozicii [Aspects of the use of nanodisperse titanosilicate additives in the composition of cement composition]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Estestvennye i gumanitarnye nauki* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Natural Sciences and Humanities], 2022, vol. 1, no. 2, pp. 75–82. doi: 10.37614/2949-1185.2022.1.2.009. (In Russ.).
5. Tyukavkina V. V., Cyryat'eva A. V. Fotokataliticheski aktivnyj melkozernistyj beton na osnove titanosilikatnyh othodov [Photocatalytically active fine-grained concrete based on titanium silicate waste]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2024, No. 7, pp. 48–53. doi:https://doi.org/10.31659/0585-430X-2024-826-7-48-53. (In Russ.).

Информация об авторах

В. В. Тюкавкина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
А. В. Цырятьева — младший научный сотрудник.

Information about the authors

V. V. Tiukavkina — PhD (Engineering), Senior Researcher;
A. V. Tsyriateva — Research Assistant.

Статья поступила в редакцию 23.05.2025; одобрена после рецензирования 11.06.2025; принята к публикации 25.06.2025.
The article was submitted 23.05.2025; approved after reviewing 11.06.2025; accepted for publication 25.06.2025.

Научная статья
УДК 504.062.2, 504.062.4, 631.893.99
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.038

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИЙАММОНИЙФОСФАТНОГО УДОБРЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОАКТИВИРОВАННОГО СЕРПЕНТИНИТА

Ирина Петровна Кременецкая[1], Елена Константиновна Копкова[2], Анна Александровна Широкая[3], Татьяна Константиновна Иванова[4], Марина Вячеславовна Слуковская[5], Ольга Федоровна Гойчук[6], Андрей Игоревич Новиков[7]
[1, 2, 3, 7]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[4, 5, 6]Центр наноматериаловедения Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]i.kremenetskaia@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-3531-8273
[2]e.kopkova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-0194-2855
[3]a.shirokaia@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-1325-2499
[4]tk.ivanova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-8103-2279
[5]slukovskaya.mv@gmail.com, http://orcid.org/0000-0002-5406-5569
[6]o.goichuk@ksc.ru, http://orcid.org/0009-0000-8756-4084
[7]a.novikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-2765-8251

Аннотация
Приведены условия получения струвита — перспективного мелиоранта-стабилизатора потенциально токсичных элементов, являющегося удобрением пролонгированного действия. Исследованы составы образцов при различных значениях pH.

Ключевые слова:
серпентинит, струвит, удобрение, ремедиация почвенного покрова
Благодарности:
авторы выражают благодарность Ольге Петровне Корытной за помощь в подготовке к экспериментальным работам.
Финансирование:
государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0059, проект Российского научного фонда № 24-77-10055.
Для цитирования:
Получение магнийаммонийфосфатного удобрения с использованием термоактивированного серпентинита / И. П. Кременецкая [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 224–229. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.038.

Original article

PRODUCTION OF MAGNESIUM AMMONIUM PHOSPHATE FERTILIZER USING THERMOACTIVATED SERPENTINITE

Irina P. Kremenetskaya[1], Elena K. Kopkova[2], Anna A. Shirokaya[3], Tat'yana K. Ivanova[4], Marina V. Slukovskaya[5], Ol'ga F. Goychuk[6], Andrey I. Novikov[7]
[1, 2, 3, 7]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[4, 5, 6]Center for Nanomaterials Science, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia
[1]i.kremenetskaia@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-3531-8273
[2]e.kopkova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-0194-2855
[3]a.shirokaia@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-1325-2499
[4]tk.ivanova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-8103-2279
[5]slukovskaya.mv@gmail.com, http://orcid.org/0000-0002-5406-5569
[6]o.goichuk@ksc.ru, http://orcid.org/0009-0000-8756-4084
[7]a.novikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-2765-8251

Abstract
The conditions are presented for obtaining struvite, which is a prolonged-action fertilizer, a promising ameliorant-stabilizer of potentially toxic elements. The compositions of samples at different pH values are studied.

Keywords:
serpentinite, struvite, fertilizer, soil remediation
Acknowledgments:
Thanks to Olga Petrovna Korytnaya for her help in preparing for experimental work.
Funding:
State assignment on the topic of research No. FMEZ-2025-0059, RNF Project No. 24-77-10055.
For citation:
Production of magnesium ammonium phosphate fertilizer using thermoactivated serpentinite / I. P. Kremenetskaya [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 224–229. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.038.

Введение

Ввиду особенностей Кольского региона, почвам требуется дополнительное питание, а для техногенно загрязненных территорий вблизи промышленных предприятий важно проведение ремедиации почвенного покрова. Кольский регион богат полезными ископаемыми, в частности минералами серпентиновой группы, продукты переработки и отходы которых могут послужить материалом для создания условий, благоприятствующих для восстановления растительного покрова. Серпентинит (змеевик) — горная порода, состоящая преимущественно из серпентиновых минералов — лизардита, хризотила или антигорита, имеющих общую формулу $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$ или $(Mg^{2+},Fe^{2+})_3Si_2O_5(OH)_4$. Струвит ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) — разновидность двойных фосфатов металла-аммония (ФМА), которые широко используются в качестве удобрения пролонгированного действия [1]. Струвиту уделяется большое внимание в многочисленных публикациях в связи с его значением для природных процессов, медицины, сельского хозяйства, охраны окружающей среды [2; 3]. Процесс синтеза струвита является простым, экологичным и доступным.

Применение струвита в технологиях создания растительного покрова на деградированных территориях с высоким уровнем загрязнения металлами с использованием материалов, содержащих серпентинит, является перспективным с точки зрения решения двух проблем — обеспечение растений азотом и иммобилизация экотоксикантов. Нами выдвинуто предположение, что серпентиниты могут служить источником магния для получения струвита в целях применения полученного материала для длительного обеспечения элементами питания растений на участках рекультивации. Задача исследования — подбор условий для получения струвита из серпентиновых минералов.

Материалы и методика

На этапе проведения исследований для верификации методов контроля состава комплексного минерального удобрения (КМУ) использовали осадки, полученные с применением химических реактивов: сульфат магния ($MgSO_4$) (MS), гидрофосфат аммония ($(NH_4)_2HPO_4$) (N2P), дегидрофосфат аммония ($NH_4H_2PO_4$) (NP), материалы: серпентиновый концентрат и термоактивировванный серпентинит, новообразованные фазы: струвит ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), дитмарит ($MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$), ньюберит ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$), фосфат магния ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$), фосфаты металла-аммония (ФМА), магний-аммоний фосфат (МАФ). Большинство установочных экспериментов выполнено с применением растворов с концентрацией 0,1 моль/л при мольном отношении Mg:P = 1:1.

Информацию о составе образцов получили методом растворения осадков в растворе 0,1 М HCl. Концентрацию аммония в растворе определяли полуколичественным калориметрическим методом (тест-комплект «Аммоний», ЗАО «Крисмас+», Россия) и методом капиллярного электрофореза (Капель-205, Люмэкс, Россия), P и Mg анализировали методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICPE-9000, Shimadzu, Япония), фазовый состав осадков определяли методом Ритвельда, ИК-спектры образцов (Nicolet 6700, Thermo scientific, Германия), фото-изображения частиц осадка (Axioplan II, Carl Zeiss, видео-приставка ToupCam).

Результаты

Согласно литературным данным, наиболее распространенными способами получения ФМА из водных растворов при нормальном давлении и комнатной или относительно невысоких

температурах (от 20 до 100 °С) в лабораторных и производственных условиях является смешивание растворов солей соответствующего металла и фосфатов аммония различной степени замещенности [4]. Осаждение струвита из водных сред возможно в интервале pH 6,5–11,5, но, согласно большинству использованных методик, его получают при pH 7,5–9,5. Имеет значение также молярное соотношение Mg:P, которое при проведении исследований обычно варьируют в широких пределах, например от 1:2 до 2:1. Важным параметром при осаждении струвита является пересыщение раствора [2].

Традиционным способом управления процессом осаждения струвита является регулирование pH раствором аммиака. Избыток ионов аммония также способствует более полному осаждению струвита за счет создания пересыщения по ФМА. С применением раствора аммиака получены образцы, которые отличаются значением pH среды осаждения (табл. 1). Согласно данным РФА, осадок 1-1 представлен струвитом, 1-3 — ньюберитом, в осадке 1-2 содержание струвита и ньюберита составляет соответственно 84 и 16 мас. % (рис. 1). Характерными для ньюберита являются отражения при 2Θ, °: 16,57; 18,80; 25,72: 32,90; 34,70. По интенсивности данных отражений можно оценить содержание ньюберита в осадках, содержащих МАФ.

Таблица 1

Содержание компонентов в осадках фосфатов магния-аммония

Образец	pH	Содержание компонентов в осадках						Отношение (Mg, N, P)/P, моль/моль			Минеральный состав по данным РФА, мас. %	
		мг/г			ммоль/г							
		Mg	P	N	Mg	P	N	Mg	P	N	Струвит	Ньюберит
1-1	9,55	180	252	180	7,50	8,13	8,00	0,94	1,02	1,00	100	0
1-2	6,10	164	230	120	6,83	7,42	5,33	0,92	1,00	0,72	84	16
1-3	4,62	146	146	0	6,08	4,71	0,00	1,29	1,00	0,00	0	100

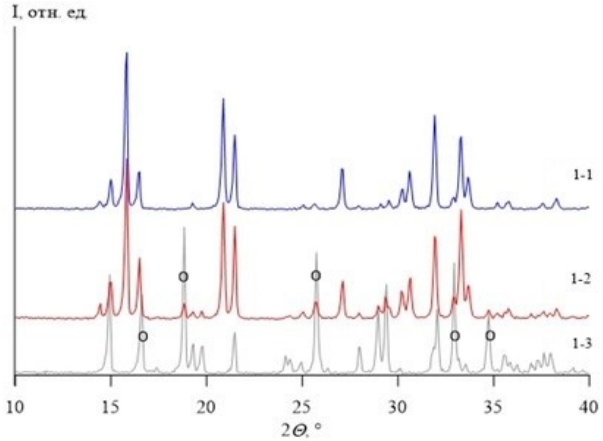


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: струвит (1-1), струвит с примесью ньюберита (1-2), ньюберит (1-3), маркером «О» отмечены рефлексы ньюберита

На основании полученных данных рассчитан состав осажденных фаз (см. табл. 1). Мольное соотношение в образце 1-1 составляет 0,94:1:1 и соответствует струвиту. В осадке 1-2 соотношение Mg:P:N = 0,92:1:0,72 и отражает наличие в нем ньюберита и струвита. В осадке 1-3 аммоний отсутствует, что является подтверждением результатов РФА о наличии в нем только ньюберита.

Изменение состава осадков, содержащих Mg, NH_4^+, P, оказывает значительное влияние на процесс термолиза МАФ. В отличие от струвита, для ньюберита характерны меньшие суммарные потери массы и более высокая температура эндотермического эффекта (рис. 2). В образце 1-1 второму эндотермическому эффекту соответствует потери массы 16 %, данное значение совпадает с содержанием аммония, которое было определено после растворения осадка. В то же время полной деструкции МАФ с выделением NH_3 соответствует экзотермический эффект при температуре 650–750 °С.

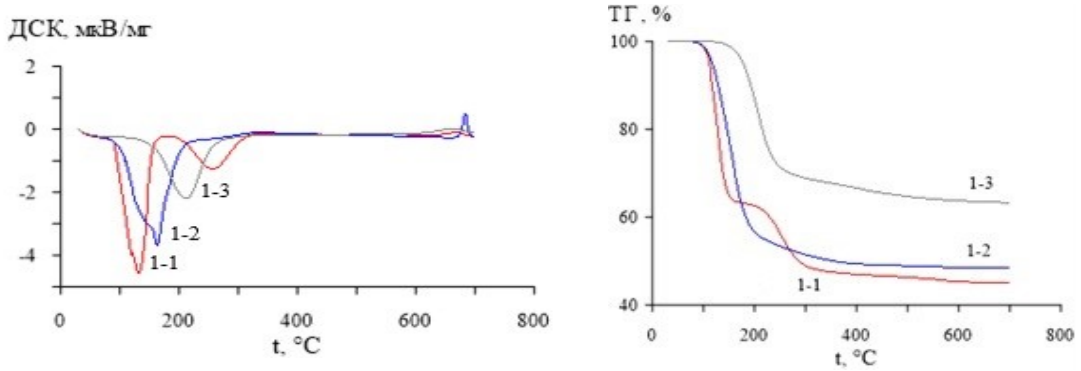


Рис. 2. Результаты термогравиметрического анализа образцов фосфатов магния-аммония

Образование осадков в широком интервале соотношения Mg:P 0,02–2 выполнено с применением растворов MS и N2P, результаты эксперимента приведены в табл. 2. Равные объемы растворов сливали и выдерживали в течение 30 сут при температуре 2 и 22 °C при периодическом перемешивании. Температура взаимодействия не оказала влияние на состав осадков и степень извлечения аммония из растворов. На соотношение фаз в осадке влияют преимущественно кислотно-щелочные условия, при pH > 8 осадок представлен струвитом без примесей других фаз (табл. 2, рис. 3, 4).

Таблица 2

Влияние условий эксперимента на состав осадков

Образец	Концентрация исходных растворов, моль/л			Mg:P	pH	C*, мас. %	
	Mg	N	P			Ньюберит	Струвит
14-1	1	1	0,5	2	5,17	15	85
14-6	0,5	1	0,5	1	5,29	13	87
14-11	0,1	1	0,5	0,2	7,54	5	95
14-16	0,05	1	0,5	0,1	8,12	0	100
14-21	0,01	1	0,5	0,02	8,48	0	100

* C — содержание фаз в осадке.

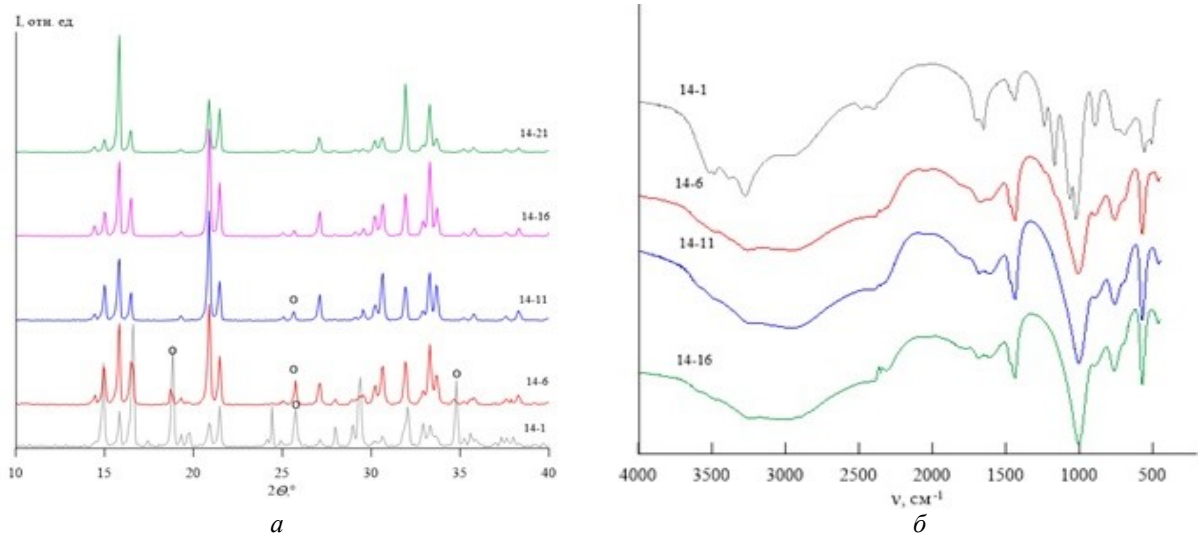


Рис. 3. Рентгенограммы образцов ФМА (*а*), маркером «О» отмечены рефлексы ньюберита; ИК-спектры образцов фосфатов магния-аммония (*б*)

Отсутствие примесей в осадке 14-16, полученном при pH 8,12, подтверждено SEM-анализом (см. рис. 4). Образец 14-16 представлен стержневидными кристаллами струвита, которые образуются при относительно небольших пересыщениях раствора. Кристаллы такой формы растворяются медленнее по сравнению с дендритовыми, что соответствует требованиям, предъявляемым к удобрениям пролонгированного действия.

Важным параметром при осаждении струвита является пересыщение раствора. Контроль содержания магния и регулирование pH — наиболее простые методы индуцирования осаждения струвита. Струвит образуется согласно следующему уравнению [5]:

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + H_nPO_4^{3-n} + 6H_2O = MgNH_4PO_4\ 6H_2O + nH^+ \ (n = 0{,}1 \text{ или } 2). \quad (1)$$

Уравнение (1) показывает, что при образовании струвита высвобождаются протоны, что вызывает снижение pH. Создание щелочной среды будет способствовать нейтрализации протонов и тем самым сдвигать равновесие в сторону образования струвита.

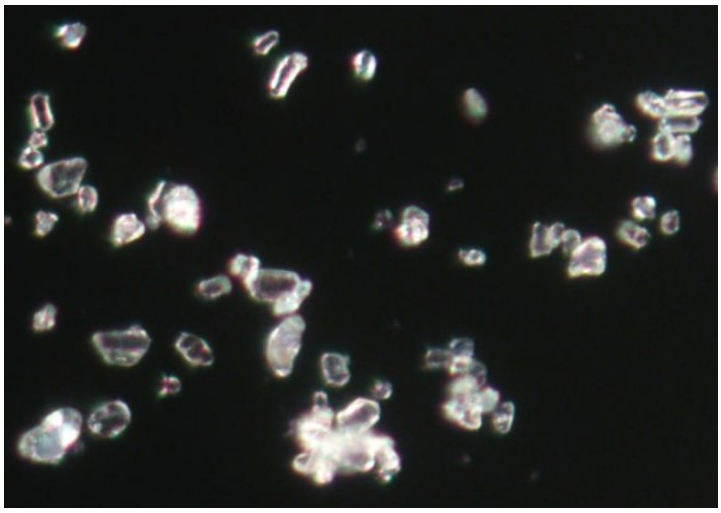


Рис. 4. Внешний вид частиц осадка 14-16 в отраженном свете

Оксид магния эффективно увеличивает pH реагирующих фаз, в системе с N2P значения pH превышают 9,1. Интерес представляют осадки, полученные в системе NP. С увеличением pH до pH > 8 (а именно 8,77) в осадке обнаружены три фазы — непрореагировавший MgO, струвит и фосфат магния $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ (каттит). Содержание в осадке фосфата магния составляет около 42 %, струвита — 43 %, оксида магния — 15 %. Таким образом, присутствие оксида магния способствует образованию нежелательной примесной фазы — фосфата магния.

Растворенные примеси могут повлиять на процесс осаждения магнийаммонийфосфата. Концентрация Mg в системах NP примерно в два раза выше по сравнению с опытами серии NP из-за более высокого содержания H^+ (H_3O^+).

Выводы

Определены наиболее эффективные и достоверные методы контроля химического состава КМУ, а именно растворение полученных продуктов и термогравиметрический анализ. Метод рентгенофазового анализа может быть использован для предварительной оценки состава синтезированных продуктов. Определено, что эффективность осаждения фосфора выше, чем больше концентрация аммония, что особенно проявляется при pH > 7. Судя по степени извлечения аммония из растворов как NP, так и N2P, создание сильнощелочной среды для получения струвита нецелесообразно. Повышение pH способствует снижению концентрации фосфора на несколько порядков, в то время как концентрация аммония изменяется незначительно. Получение осадков следует выполнять, тщательно контролируя процедуру отмывания полученных материалов от исходных реактивов.

Список источников

1. Raju K. S., Kumar D. N. Review of approaches for selection and ensembling of GCMs // Journal of Water and Climate Change. 2020. Т. 11, № 3. С. 577–599.
2. Вольхин В. В., Казаков Д. А., Леонтьева Г. В., Андреева Ю. В., Носенко Е. А., Силуянова М. Ю. Синтез струвита ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) и его применение для сорбции ионов никеля // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, № 12. С. 1739–1750.
3. Кузнецова Ю. В., Вольхин В. В., Пермякова И. А. Синтез струвита в водно-солевых системах в условиях возможности образования конкурирующих фаз кристаллогидратов фосфатов магния разного состава // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94, № 10–11. С. 1283–1296.
4. Богданова В. В., Кобец О. И. Синтез и физико-химические свойства фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония (Обзор) // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, № 10. С. 1385–1399.
5. Chen L., Zhou C. H., Zhang H., Tong D. S., Yu W. H., Yang H. M., Chu M. Q. Capture and recycling of ammonium by dolomite-aided struvite precipitation and thermolysis // Chemosphere. 2017. V. 187. P. 302–310.

References

1. Raju K. S., Kumar D. N. Review of approaches for selection and ensembling of GCMs. *Journal of Water and Climate Change*, 2020,vol. 11, no. 3, pp. 577–599.
2. Volkhin V. V., Kazakov D. A., Leontyeva G. V., Andreeva Yu. V., Nosenko E. A., Siluyanova M. Yu. Sintez struvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) i ego primeneniye dlya sorbtsii ionov nikelya [Synthesis of struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) and its application for nickel ion sorption]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2015, Vol. 88, No. 12, pp. 1739–1750. (In Russ.).
3. Kuznetsova Yu. V., Volkhin V. V., Permyakova I. A. Sintez struvita v vodno-solevykh sistemakh v usloviyakh vozmozhnosti obrazovaniya konkuriruyushchikh faz kristallogidratov fosfatov magniya raznogo sostava [Synthesis of struvite in water-salt systems under conditions of the possibility of forming competing phases of magnesium phosphate crystal hydrates of different composition]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2021, Vol. 94, No. 10–11, pp. 1283–1296. (In Russ.).
4. Bogdanova V. V., Kobets O. I. Sintez i fiziko-khimicheskiye svoystva fosfatov dvukh- i trekhvalentnykh metallov-ammoniya (Obzor) [Synthesis and physicochemical properties of di- and trivalent metal-ammonium phosphates (Review)]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2014, Vol. 87, No. 10, pp. 1385–1399. (In Russ.).
5. Chen L., Zhou C. H., Zhang H., Tong D. S., Yu W. H., Yang H. M., Chu M. Q. Capture and recycling of ammonium by dolomite-aided struvite precipitation and thermolysis. *Chemosphere*, 2017, vol. 187, pp. 302–310.

Информация об авторах

И. П. Кременецкая — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Е. К. Копкова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
А. А. Широкая — младший научный сотрудник;
Т. К. Иванова — кандидат технических наук, младший научный сотрудник;
М. В. Слуковская — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник;
О. Ф. Гойчук — младший научный сотрудник;
А. И. Новиков — младший научный сотрудник.

Information about the authors

I. P. Kremenetskaya — PhD (Engineering), Senior Researcher;
E. K. Kopkova — PhD (Engineering), Senior Researcher;
A. A. Shirokaya — Research Assistant;
T. K. Ivanova — PhD (Engineering), Research Assistant;
M. V. Slukovskaya — PhD (Biology), Senior Researcher;
O. F. Goychuk — Research Assistant;
A. I. Novikov — Research Assistant.

Статья поступила в редакцию 26.05.2025; одобрена после рецензирования 16.06.2025; принята к публикации 30.06.2025.
The article was submitted 26.05.2025; approved after reviewing 16.06.2025; accepted for publication 30.03.2025.

Научная статья
УДК 666.9
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.039

ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫЕ ОТХОДЫ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА — ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЯЖУЩИХ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ

Александр Михайлович Калинкин[1], Елена Владимировна Калинкина[2], Екатерина Алексеевна Кругляк[3], Алла Геннадьевна Иванова[4]
[1–4]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]a.kalinkin@ksc.ru, http://orcid.org/0000–0002–3668–8578
[2]e.kalinkina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-4538-0425
[3]e.krugliak@ksc.ru
[4]a.ivanova@ksc.ru

Аннотация
Приведен краткий обзор исследований по использованию горнопромышленных отходов Кольского полуострова (шлаков цветной металлургии, золы сжигания угля, хвостов обогащения руд) для получения вяжущих щелочной активации, включая геополимеры. Показана перспективность применения механоактивации и комбинирования различных видов техногенного сырья для повышения физико-механических характеристик вяжущих.

Ключевые слова:
горнопромышленные отходы, вяжущие, щелочная активация, геополимеры, механоактивация
Финансирование:
государственное задание по теме НИР № FMEZ-2024-0059.
Для цитирования:
Горнопромышленные отходы Кольского полуострова — перспективное сырье для получения вяжущих щелочной активации / А. М. Калинкин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 230–234. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.039.

Original article

MINING WASTE OF THE KOLA PENINSULA—A PROSPECTIVE RAW MATERIAL FOR PRODUCTION OF ALKALI ACTIVATED BINDERS

Alexander M. Kalinkin[1], Elena V. Kalinkina[2], Ekaterina A. Kruglyak[3], Alla G. Ivanova[4]
[1–4]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[1]a.kalinkin@ksc.ru, http://orcid.org/0000–0002–3668–8578
[2]e.kalinkina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-4538-0425
[3]e.krugliak@ksc.ru
[4]a.ivanova@ksc.ru

Abstract
A brief review of studies on the use of mining and metallurgical waste from the Kola Peninsula (non-ferrous metallurgy slag, coal combustion ash, and ore processing tailings) for the production of alkali activated binders, including geopolymers, is provided. The prospects of using mechanical activation and combining various types of technogenic raw materials to improve the physical and mechanical properties of binders have been demonstrated.

Keywords:
mining waste, binding materials, alkali activation, geopolymers, mechanical activation
Funding:
State task on the topic of research No FMEZ-2024-0059.
For citation:
Mining waste from the Kola Peninsula—a prospective raw material for production of alkali activated binders / A. M. Kalinkin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 230–234. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.039.

Введение

Важнейшей задачей современного строительного материаловедения является сокращение использования портландцемента. Перспективным решением этой проблемы выступает создание бесцементных вяжущих, где особое место занимают вяжущие щелочной активации, включая геополимеры. Эти материалы представляют собой композиты на основе тонкодисперсных аморфных или кристаллических силикатов и алюмосиликатов природного либо техногенного происхождения, активируемых щелочными растворами. Понятие «геополимер» изначально относилось к щелочно-активированному метакаолину, производимому путем обжига каолиновой глины [1]. Однако со временем этот термин стал применяться к обширной группе низкокальциевых алюмосиликатных полимеров, которые являются частью более широкого класса щелочеактивированных вяжущих [2]. По своим свойствам вяжущие щелочной активации не уступают, а по некоторым параметрам превосходят традиционный портландцементный бетон. Они отличаются высокой прочностью при сжатии, устойчивостью к высоким температурам, радиационной стабильностью, а также стойкостью к кислотам и морской воде. Благодаря этим качествам такие материалы могут применяться не только в строительной отрасли, они также перспективны для использования в производстве огнеупоров, для очистки сточных вод, фиксации тяжелых металлов и радиоактивных отходов [3–5].

Для Мурманской области, где накоплены значительные объемы отходов горнорудных, металлургических производств, теплоэнергетики, особую актуальность приобретает разработка вяжущих щелочной активации для потребностей строительной отрасли, позволяющих эффективно утилизировать данное техногенное сырье.

В данной работе приведен краткий обзор исследований, выполненных в ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, по использованию горнопромышленных отходов Кольского полуострова для получения вяжущих щелочной активации, в том числе геополимеров.

Результаты

На Кольском полуострове накоплены огромные объемы магнезиально-железистого гранулированного шлака комбината «Печенганикель». Следует отметить, что медно-никелевые шлаки значительно отличаются по химическому составу от доменных, применимость которых для получения щелочеактивированных вяжущих известна давно [6]. Впервые шлакощелочные вяжущие с использованием шлаков цветной металлургии были синтезированы в Отделе технологии силикатных материалов ИХТРЭМС заслуженным строителем РФ к. т. н. Б. И. Гуревич и к. т. н. А. П. Зосиным [7].

Получение шлакощелочного вяжущего включает измельчение гранулированного магнезиально-железистого шлака и затворение его раствором жидкого стекла. Вяжущее способно твердеть в нормальных условиях, а также при пониженной температуре воздуха, что важно для заполярных регионов. В зависимости от состава, вида заполнителя и способа твердения прочность при сжатии колеблется от 50 до 100 МПа, при изгибе — 3–14 МПа. Мелкозернистый бетон на шлакощелочном вяжущем через 28 сут твердения во влажных условиях имеет прочность при сжатии 85 МПа, при изгибе — 9 МПа, при растяжении — 4 МПа. Шлакощелочной мелкозернистый бетон обладает 100 %-й сульфатостойкостью, его водонепроницаемость выше 0,8 МПа [8]. Благодаря экспериментам по получению шлакощелочных бетонов, начатых в 60-х гг. прошлого столетия [7], получены уникальные результаты по долговечности такого материала. Показано, что прочность при сжатии ~100 МПа, набранная бетонами в течение первых двух лет при твердении как во влажных условиях, так и в воде, сохраняется на этом уровне на протяжении полувека (рис. 1).

Механоактивация (МА) гранулированного медно-никелевого шлака в атмосфере CO_2 приводит к поглощению молекул углекислого газа наружными слоями шлаковых частиц в виде CO_3 ионов в результате действия эффекта механохимической карбонизации силикатов. По сравнению с МА шлака в воздушной среде это заметно повышает его реакционную способность в отношении жидкого стекла и прочность шлакощелочного вяжущего [9] (рис. 2).

Разработаны геополимерные композиции на основе механоактивированных в атмосфере CO_2 смесей нефелинового концентрата (НК) и магнезиально-железистого шлака, а также нефелинсодержащих хвостов

апатитовой флотации (ХАФ) фабрики АНОФ-2 и этого же шлака, затворенных жидким стеклом (модуль жидкого стекла — 1,59). При влажном твердении без термообработки в течение 360 сут прочность при сжатии композиции «нефелиновый концентрат — шлак» составила 21,9 МПа (состав сырья: 70 % НК + 30 % шлак). Для смеси «ХАФ — шлак» при таких же условиях и сроке твердения максимальная прочность составила 74,9 МПа (состав сырья: 20 % ХАФ + 80 % шлак) [10].

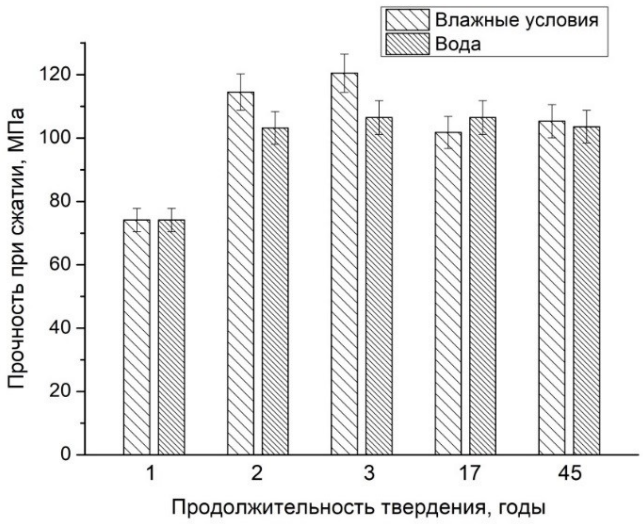


Рис. 1. Прочность при сжатии бетона на основе шлакощелочного вяжущего (заполнитель — шлак комбината «Печенганикель», состав 1:1) при твердении во влажных условиях и в воде

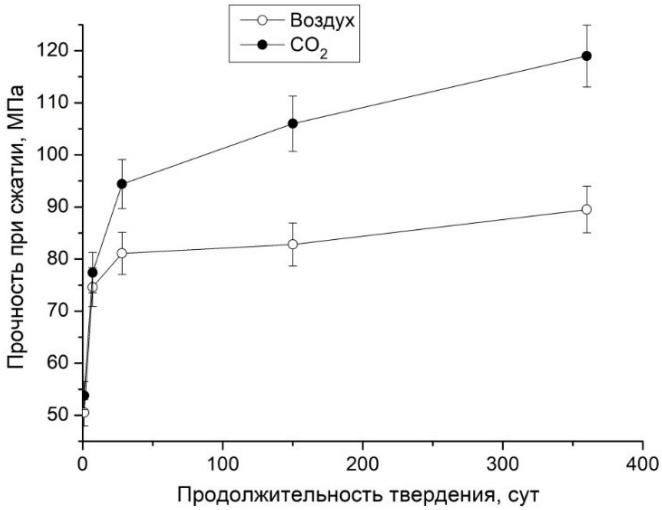


Рис. 2. Прочность при сжатии шлакощелочного вяжущего, полученного на основе магнезиально-железистого шлака, механоактивированного в воздушной среде и в CO_2 (твердение во влажных условиях)

Доказана возможность получения высокопрочного геополимерного материала на основе механоактивированных в воздушной среде ХАФ и жидкого стекла без добавления шлака. Следует подчеркнуть, что этот материал относится к вяжущим воздушного твердения и демонстрирует прочность при сжатии до 82,7 МПа через 28 сут без применения термообработки. Наилучшие результаты были достигнуты при модуле жидкого стекла 2,77 [10].

Установлено, что хвосты обогащения сульфидных медно-никелевых руд (ХО) Кольской горно-металлургической компании, содержащие антигорит (65–75 %), могут быть использованы в качестве сырья для геополимеров. Для повышения реакционной способности ХО применялась МА в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в воздушной среде. Геополимерные композиции на основе механоактивированных ХО и жидкого стекла демонстрировали прочность при сжатии до 49 МПа после 28 сут воздушно-сухого твердения. Оптимальные результаты были достигнуты при содержании 4 % Na_2O в составе жидкого стекла с модулем 3,18 [11].

Низкокальциевая зола гидроудаления Апатитской ТЭЦ, содержащая стеклофазу, кварц и муллит, также была использована для синтеза геополимеров с использованием жидкого стекла (модуль — 2,05, расход — 5 мас. % Na_2O в стекле по отношению к массе сухой композиции). Для повышения реакционной способности золы применяли МА и добавку природного кальцита. Оптимальное содержание кальцита составило 5 %, что обеспечило ускорение формирования геополимерной матрицы. Прочность при сжатии геополимера на основе механоактивированной в течение 180 с смеси золы и кальцита после 7, 28 и 180 сут твердения во влажных условиях составила 35,9; 59,3 и 76,5 МПа соответственно [12].

Выводы

Таким образом, проведенные исследования показали, что твердые отходы горно-металлургического сектора Мурманской области, а также отходы сжигания угля Апатитской ТЭЦ обладают большим потенциалом как сырье для получения вяжущих щелочной активации, включая геополимеры. Комбинирование различных видов техногенного сырья в сочетании с применением механоактивации является эффективным способом повышения прочностных показателей композиционных щелочеактивируемых вяжущих.

Список источников

1. Davidovits J. Geopolymer chemistry and applications, 5th ed.; Institut Géopolymère: Saint-Quentin, France, 2020. P. 23–208.
2. Provis J. L., Duxson P., Kavalerova E. et al. Historical aspects and overview. In alkali-activated materials: state of the art report of RILEM TC 224-AAM; Provis, J. L., van Deventer, J. S. J., Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2014. P. 11–58.
3. Kolade A. S., Ikotun B. D., Oyejobi D. O. A Review of the chemistry, waste utilization, mix design and performance evaluation of geopolymer concrete // Iranian Journal of Science and Technology. Transactions of Civil Engineering. 2025. P. 1–34.
4. Nodehi M., Taghvaee V. M. Alkali-activated materials and geopolymer: a review of common precursors and activators addressing circular economy // Circ. Econ. Sustain. 2022. Vol. 2. P. 165–196.
5. Rakhimova N. Recent advances in alternative cementitious materials for nuclear waste immobilization: a review // Sustainability 2023. 15. 689.
6. Purdon A.O. The action of alkalis on blast-furnace slag // J. Soc. Chem. Ind. Trans. Commun. 1940. Vol. 59. P. 191–202.
7. Гуревич Б. И., Зосин А. П. Вяжущее на основе никелевого шлака и жидкого стекла. // Металлургические шлаки Мончи и Печенги / под ред. Д. Д. Теннера. Л.: Наука, 1965. С. 147–167.
8. Гуревич Б. И. Вяжущие вещества из техногенного сырья Кольского полуострова. Апатиты: Изд. Кольского НЦ РАН, 1996. 179 с.
9. Kalinkin A. M., Kumar S., Gurevich B. I., Alex T. C., Kalinkina E. V., Tyukavkina V. V., Kalinnikov V. T., Kumar R. Geopolymerisation behavior of Cu-Ni slag mechanically activated in air and in CO_2 atmosphere // International Journal of Mineral Processing. 2012. Vols. 112–113. P. 101–106.
10. Gurevich B. I., Kalinkina E. V., Kalinkin A. M. Binding properties of mechanically activated nepheline containing mining waste // Minerals. 2020. 10 (1). 48.
11. Kalinkina E. V., Gurevich B. I., Kalinkin A. M. Alkali-activated binder based on milled antigorite // Minerals. 2018. 8 (11). 503.
12. Калинкин А. М., Гуревич Б. И., Калинкина Е. В., Залкинд О. А., Иванова А. Г., Кругляк Е. А. Получение геополимеров с использованием механоактивированной смеси золы уноса с кальцитом и жидкого стекла // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2021. 18. С. 193–197.

References

1. Davidovits J. *Geopolymer chemistry and applications*, 5th ed.; Institut Géopolymère: Saint-Quentin, France, 2020, pp. 23–208.
2. Provis J. L., Duxson P., Kavalerova E. et al. *Historical aspects and overview*. In alkali-activated materials: state of the art report of RILEM TC 224-AAM; Provis, J. L., van Deventer, J. S. J., Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2014, pp. 11–58.
3. Kolade A. S., Ikotun B. D., Oyejobi D. O. A review of the chemistry, waste utilization, mix design and performance evaluation of geopolymer concrete. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering*, 2025, pp. 1–34.
4. Nodehi M., Taghvaee V. M. Alkali-activated materials and geopolymer: a review of common precursors and activators addressing circular economy. *Circ. Econ. Sustain*., 2022, vol. 2, pp. 165–196.
5. Rakhimova N. Recent advances in alternative cementitious materials for nuclear waste immobilization: a review. *Sustainability*, 2023, 15, 689.
6. Purdon A. O. The action of alkalis on blast-furnace slag. *J. Soc. Chem. Ind. Trans. Commun*., 1940, vol. 59, pp. 191–202.
7. Gurevich B. I., Zosin A. P. Viazhushchee na osnove nikelevogo shlaka i zhidkogo stekla [Binders from man-made raw materials of the Kola Peninsula]. *Metallurgicheskie shlaki Monchi i Pechengi* [Metallurgical slag of Moncha and Pechenga]. Leningrad, Nauka, 1965, pp. 147–167. (In Russ.).
8. Gurevich B. I. *Viazhushchie veshchestva iz tekhnogennogo syria Kolskogo poluostrova* [Binders Produced from Technogeneous Raw Materials of the Kola Peninsula]. Apatity, Kola Science Center of RAS, 1996, 179 p. (In Russ.).
9. Kalinkin A. M., Kumar S., Gurevich B. I., Alex T. C., Kalinkina E. V., Tyukavkina V. V., Kalinnikov V. T., Kumar R. Geopolymerisation behavior of Cu-Ni slag mechanically activated in air and in CO2 atmosphere. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, vols. 112–113, pp. 101–106.
10. Gurevich B. I., Kalinkina E. V., Kalinkin A. M. Binding properties of mechanically activated nepheline containing mining waste. *Minerals*, 2020, 10 (1), 48.
11. Kalinkina E. V., Gurevich B. I., Kalinkin A. M. Alkali-activated binder based on milled antigorite. *Minerals*, 2018, 8 (11), 503.
12. Kalinkin A. M., Gurevich B. I., Kalinkina E. V., Zalkind O. A., Ivanova A. G., Krugliak E. A. Poluchenie geopolimerov s ispolzovaniem mekhanoaktivirovannoi smesi zoly unosa s kaltsitom i zhidkogo stekla [Production of geopolymers using a mechanically activated mixture of fly ash with calcite and liquid glass]. *Trudy Fersmanovskoi nauchnoi sessii GI KNTs RAN* [Proceedings of the Fersman Scientific Session of the Geological Institute of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences], 2021, vol. 18, pp. 193–197. (In Russ.).

Информация об авторах

А. М. Калинкин — доктор химических наук, главный научный сотрудник;
Е. В. Калинкина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Е. А. Кругляк — аспирант, инженер 1-й категории;
А. Г. Иванова — ведущий инженер.

Information about the authors

A. M. Kalinkin — DSc (Chemistry), Principal Researcher;
E. V. Kalinkina — PhD (Engineering), Senior Researcher;
E. A. Kruglyak — Postgraduate Student, Engineer 1st category;
A. G. Ivanova — Leading Engineer.

Статья поступила в редакцию 24.06.2025; одобрена после рецензирования 15.07.2025; принята к публикации 29.07.2025.
The article was submitted 24.06.2025; approved after reviewing 15.07.2025; accepted for publication 29.07.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 235–240.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 235–240.

Научная статья
УДК 666.189.32:661.683.3
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.040

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПЕНОМАТЕРИАЛОВ

Надежда Кимовна Манакова[1], Ольга Васильевна Суворова[2]
[1, 2]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]n.manakova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-4583-9526
[2]ov.suvorova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-4619-0869

Аннотация

Приведены результаты исследования по синтезу неорганических пеноматериалов теплоизоляционного назначения из техногенных отходов. Обоснована перспективность использования низкотемпературной технологии для получения вспененных материалов. Определены способы улучшения физико-технических свойств полученных материалов. Изучено влияние модифицирующих добавок и технологических режимов на технические свойства вспененных изделий (плотность, прочность, теплопроводность, водопоглощение).

Ключевые слова:

техногенные отходы, модифицирующие добавки, неорганические пеноматериалы

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0059.

Для цитирования:

Манакова Н. К., Суворова О. В. Комплексное использование техногенного сырья при получении теплоизоляционных пеноматериалов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 235–240. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.040.

Original article

INTEGRATED USE OF MAN-MADE RAW MATERIALS IN THE PRODUCTION OF THERMAL INSULATION FOAMS

Nadezhda K. Manakova[1], Olga V. Suvorova[2]
[1, 2]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[1]n.manakova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-4583-9526
[2]ov.suvorova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-4619-0869

Abstract

The results of a study on the synthesis of inorganic foam materials for thermal insulation purposes from man-made waste are presented. The prospects of using low-temperature technology for the production of foamed materials are substantiated. The methods of improving the physical and technical properties of the obtained materials are determined. The influence of modifying additives and technological modes on the technical properties of foamed products (density, strength, thermal conductivity, water absorption) has been studied.

Keywords:

man-made waste, modifying additives, inorganic foams

Funding:

State task on the topic of research No FMEZ-2025-0059.

For citation:

Manakova N. K., Suvorova O. V. Integrated use of man-made raw materials in the production of thermal insulation foams // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 235–240. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.040.

Введение

Переработка и утилизация техногенных отходов, особенно в условиях экстремального северного климата, является актуальной проблемой и ставится многими российскими и зарубежными учеными в приоритет исследований. Поддержание отвалов (консервация, утилизация и захоронение отходов) требует значительных финансовых вложений, энергозатрат и является сложным в организации.

Возникает необходимость в переработке техногенных отходов с получением полезных товаров, в том числе для строительной отрасли. В настоящее время активно происходит внедрение технологий управления отходами, которые в соответствии с концепцией экономики замкнутого цикла рассматриваются как вторичные сырьевые ресурсы [1].

Вместе с тем, в связи с увеличением темпов строительства и ужесточением требований к строительным конструкциям и материалам, особенно актуальным становится поиск новых источников исходного сырья для синтеза современных высокоэффективных материалов теплоизоляционного назначения.

Ежегодно растет востребованность негорючих строительных теплоизоляционных материалов на основе техногенного силикатного сырья [2]. Успешно развивается направление создания экологичных пористых теплоизоляционных материалов, таких как пеностекло, пеносиликаты, пеностеклокерамика [3–6]. Такая теплоизоляция отличается, кроме негорючести, способностью выдерживать высокую температуру с минимальным изменением эксплуатационных характеристик, достаточно высокой для теплоизоляционных материалов прочностью при низких значениях теплопроводности. Преимуществом вспененных стекломатериалов по сравнению с некоторыми искусственными изоляционными материалами является их неорганический состав. Как и любое стекло, они устойчивы к действию грибов, микроорганизмов, насекомых и грызунов, не поддерживают открытого пламя. Также их можно отнести к экологичным, так как основными сырьевыми компонентами являются отходы или побочные продукты различных производств, стеклоотходы, что решает проблему переработки вторичного сырья.

Использование отходов в производственном цикле и переработка их в востребованный товарный продукт позволяет решить целый ряд проблем строительной отрасли и экологии. Это ведет к уменьшению количества накопленных отходов, а значит, и отчужденных земель, к снижению использования природного сырья, что, в свою очередь, способствует нормализации экологической обстановки. Кроме того, применение отходов, подвергшихся термической обработке (золы-уноса, золошлаковых отходов и др.) снижает энергозатраты на синтез конечного продукта [7 и др.].

Результаты

Пеноматериалы получали методом низкотемпературного синтеза, который включает в себя две основные стадии: ***приготовление пенообразующей*** жидкостекольной композиции ***и ее вспенивание с получением готового продукта***. Двухстадийная технология позволяет поэтапно оптимизировать структуру и свойства материала в зависимости от его назначения. Основными сырьевыми компонентами служили микрокремнеземы, являющиеся побочными продуктами переработки эвдиалитовых (Мкр.э) и апатитонефелиновых руд (Мкр.н). Для получения пеносиликатного материала с улучшенными эксплуатационными характеристиками использовали введение модифицирующих добавок и оптимизацию технологических параметров. Образцы с добавками характеризуются более равномерной мелкопористой структурой и имеют сравнительно лучшие показатели технических свойств.

Вводимые добавки оказывали различное влияние на процесс синтеза и свойства конечного продукта. В качестве добавок к силикатной матрице, интенсифицирующих процесс вспенивания, применяли графитовые отходы Кандалакшского алюминиевого завода (КАЗ), доломит Сопчеозерского месторождения, мел. Добавками, увеличивающими прочностные характеристики и водостойкость изделий, являлись апатитонефелиновые отходы, диопсид Ковдорского месторождения, зола-унос АТЭЦ, сунгулит Хабозерского месторождения. Обосновано введение в шихту отверждающих добавок (гипса, кремнефтористого натрия), упорядочивающих структуру щелочно-силикатных растворов. Некоторые из указанных добавок оказывали влияние и на снижение температуры вспенивания.

В результате исследований взаимосвязей состава шихты, технологических режимов, структуры и технических свойств изделий определены оптимальные составы и условия получения эффективных блочных вспененных материалов.

В процессе получения пеноматериалов замечено, что предварительная активация суспензии при температуре 90 °С в течение 5–7 мин позволяет ускорить коагуляцию микрокремнезема и реакцию синтеза силикатов натрия. Оптимальная температура вспенивания шихты 675–700 °С в течение 25 мин.

В работе установлена перспективность использования в производстве пеносиликатов микрокремнеземов, являющихся продуктами переработки апатитонефелиновых и эвдиалитовых руд. Получены теплоизоляционно-композиционные вспененные материалы с пониженным показателем теплопроводности 0,051–0,073 Вт/м·К. Однако материалы, синтезированные на основе Мкр.н, обладают низкой водостойкостью, имеют сообщающиеся поры неправильной формы и, соответственно, высокое значение водопоглощения.

В пеносиликатах на основе Мкр.э преобладают в основном замкнутые сферические поры, что косвенно указывает на формирование структуры вспененного материала с закрытой пористостью, которая характерна для водостойких материалов (рис. 1).

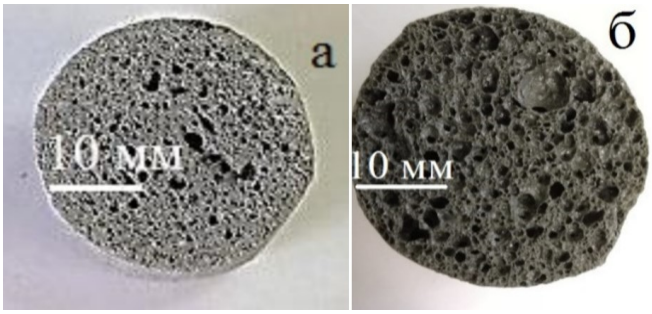


Рис. 1. Макроструктура пеноматериалов на основе микрокремнезема из апатитонефелиновых (*а*) и эвдиалитовых (*б*) руд

Представлены примеры эффективного введения модифицирующих добавок в силикатную матрицу.

Следует отметить результативное влияние на комплекс свойств получаемых материалов добавок доломита в количестве 5–10 мас. % и сунгулита — 5–17,5 мас. %.

При оптимальных условиях получены пеносиликаты с относительно равномерной мелкопористой структурой и стабильными физико-техническими свойствами: плотность 0,35–0,45 г/см³, прочность 1,9–3,0 МПа, водопоглощение 12–14 %, теплопроводность 0,058–0,061 Вт/м·К. В образцах, полученных с добавлением доломита, фиксируются округлые замкнутые поры, характерные для водостойких теплоизоляционных материалов (рис. 2). К тому же визуализируется значительное количество минеральной составляющей нитевидной и игольчатой конфигурации, которая, вероятно, оказывает армирующее действие.

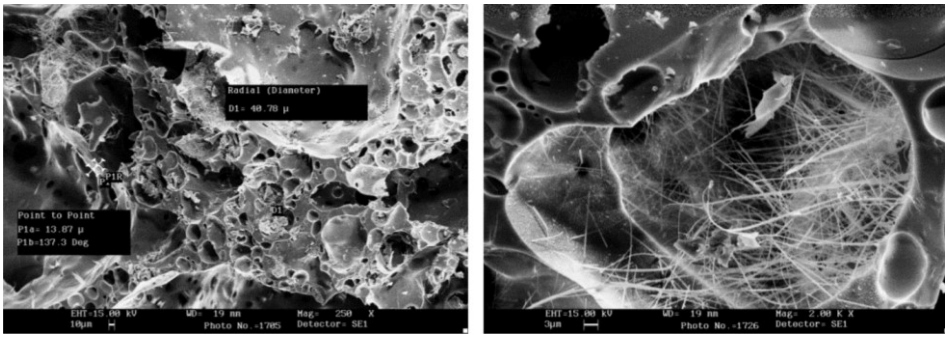


Рис. 2. Микроструктура пеносиликата с добавкой доломита

Весьма перспективной добавкой оказалась смесь мела и гипса при соотношении компонентов 3:1. Свойства синтезированных блочных пеносиликатов: плотность 0,49–0,52 г/см³, теплопроводность 0,059–0,062 Вт/м·К. Прочность образцов возрастает в 1,8–2 раза (2,7–3,10 МПа) по сравнению с образцами без добавок, а показатель водопоглощения существенно снижается до 11 %. Образцы обладают закрыто-ячеистой пористостью (рис. 3), что объясняет уменьшение значения водопоглощения.

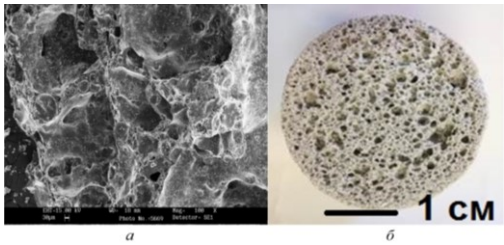


Рис. 3. Микро- (*а*) и макроструктура (*б*) пеносиликата с добавкой смеси мела и гипса

Наилучшие показатели прочности получены для составов на основе микрокремнезема из апатитонефелиновых руд с графитовыми отходами КАЗ и кремнефтористым натрием Na_2SiF_6 в качестве модифицирующих добавок, способствующих более равномерному распределению пор в объеме материала. Максимальное значение прочности при сжатии пеносиликатов, полученных при температуре вспенивания 725 °С, — 5,83 МПа (рис. 4). Этот факт существенно расширяет сферу их использования, в первую очередь, в качестве конструкционно-теплоизоляционных материалов.

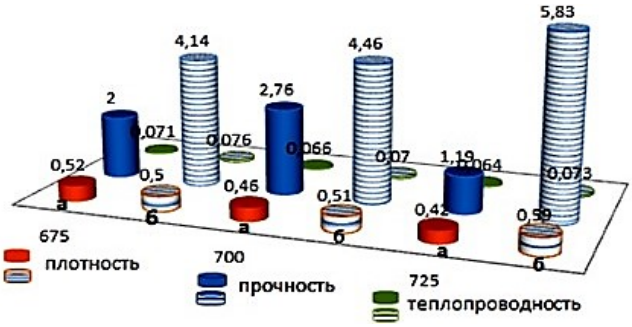


Рис. 4. Зависимость свойств пеносиликатов с добавкой графита КАЗ (*а*) и Na_2SiF_6 (*б*) от температуры вспенивания

Использование золошлаковой смеси АТЭЦ, диопсида, строительного гипса и мела в качестве модифицирующих добавок позволило получить качественные пеноматериалы с удовлетворительными характеристиками. Отличительной особенностью пеноматериала является наименьшее водопоглощение (7,3 об. %) у образцов, модификаторами в которых выступает диопсид в комбинации с мело-гипсовой смесью в соотношении 4:2:1. Использование данного модификатора уменьшает водопоглощение изделий в 1,2–2 раза за счет упорядочивания поровой структуры (рис. 5).

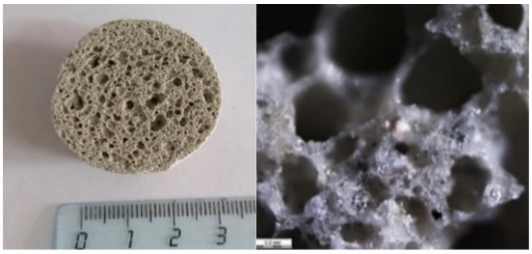


Рис. 5. Макро- (*а*) и микроструктура (*б*) пеносиликатов с добавкой смеси диопсида, мела и гипса

Выводы

Полученные результаты показывают перспективность использования техногенного сырья в производстве негорючих теплоизоляционных пеноматериалов. Установлена целесообразность введения модифицирующих добавок в шихту для синтеза вспененных блочных материалов. Рассмотрены различные виды добавок при получении качественных изделий. Определены составы и способы подготовки шихты, установлены оптимальные температурно-временные режимы получения эффективных пеноматериалов. Изучено влияние добавок на структуру и физико-технические свойства образцов. Показано, что упорядочивание структуры материала обладает преимуществом в улучшении свойств пеносиликатов. Синтезированные неорганические вспененные материалы с успехом можно применять для теплоизоляции при строительстве и реконструкции зданий и сооружений различного назначения.

Список источников

1. Петров И. В., Меркулина И. А., Харитонова Т. В., Колесник Г. В. Методологические подходы к организации и оценке системы обращения с отходами угледобывающего производства // Уголь. 2020. № 9. С. 59–64. doi:10.18796/0041-5790-2020-9-59-64.
2. Шубин И. Л., Умнякова Н. П., Бессонов И. В., Спиридонова А. В. Перспективы применения материалов и изделий из пеностекла в системах тепловой изоляции // БСТ: Бюллетень строительной техники. 2017. № 6. С. 12–14.
3. Бессонов И. В., Бруяко М. Г., Горбунова Э. А., Говряков И. С. Исследование модифицирующих добавок вспененного жидкого стекла // Строительные материалы. 2023. № 6. С. 16–20. doi: https://doi/org/10.31659/0585-430X-2023-814-6-16-20.
4. Жуков А. Д. Технология теплоизоляционных материалов. Ч. 1. Теплоизоляционные материалы. Производство теплоизоляционных материалов: Учебное пособие. М.: Издательство МГСУ, 2011. 430 с.
5. Синицин Д. А., Шаяхметов У. Ш., Рахимова О. Н., Халиков Р. М., Недосеко И. В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения: технология производства и применения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. doi: 10. 15828/2075-8545-2021-13-4-213-221.
6. Cengizler H., Koç M, San O. Production of ceramic glass foam of low thermal conductivity by a simple method entirely from fly ash // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 28460–28470. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.265.
7. Гольцман Б. М., Яценко Е. А., Пантелеева А. Е., Бостанов Ю. А., Смолий В. А. Сравнительный анализ воздействия натрийсодержащих плавней на спекание и плавление алюмосиликатных промышленных отходов // Техника и технология силикатов. 2024. Т. 1, № 1. С. 68–76.

References

1. Petrov I. V., Merkulina I. A., Haritonova T. V., Kolesnik G. V. Metodologicheskiye podkhody k organizatsii i otsenke sistemy obrashcheniya s otkhodami ugledobyvayushchego proizvodstva [Methodological approaches to the organization and assessment of the waste management system of coal mining production]. *Ugol'* [Coal], 2020, No 9, pp. 59–64. doi: 10.18796/0041-5790-2020-9-59-64. (In Russ.).
2. Shubin I. L., Umnyakova N. P., Bessonov I. V., Spiridonova A. V. Perspektivy primeneniya materialov i izdelij iz penostekla v sistemah teplovoj izolyacii [Prospects for the use of foam glass materials and products in thermal insulation systems]. *BST: Byulleten' stroitel'noj tekhniki* [BST: Bulletin of Construction Machinery], 2017. No 6, pp. 12–14. (In Russ.).
3. Bessonov I. V., Bruyako M. G., Gorbunova E. A., Govryakov I. S. Issledovanie modificiruyushchih dobavok vspenennogo zhidkogo stekla [Investigation of modifying additives of foamed liquid glass]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2023, No 6, pp. 16–20. doi: https://doi/org/10.31659/0585-430X-2023-814-6-16-20. (In Russ.).
4. Zhukov A. D. Tekhnologiya teploizolyacionnyh materialov. Ch. 1. Teploizolyacionnye materialy. Proizvodstvo teploizolyacionnyh materialov [Technology of thermal insulation materials. Part 1. Thermal insulation materials. Production of thermal insulation materials]. Moscow, Izdatel'stvo MGSU [MGSU Publishing House], 2011, 430 p. (In Russ.).
5. Sinicin D. A., Shayahmetov U. Sh., Rahimova O. N., Halikov R. M., Nedoseko I. V. Nanostrukturirovannaya penokeramika stroitel'nogo naznacheniya: tekhnologiya proizvodstva i primeneniya [Nanostructured foam ceramics for construction purposes: production technology and applications]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve* [Nanotechnology in construction], 2021, vol. 13, No 4, pp. 213–221. doi: 10. 15828/2075-8545-2021-13-4-213-221. (In Russ.).

6. Cengizler H., Koç M, San O. Production of ceramic glass foam of low thermal conductivity by a simple method entirely from fly ash. *Ceram. Int*., 2021, V. 47, pp. 28460–28470. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.265.
7. Gol'cman B. M., Yacenko E. A., Panteleeva A. E., Bostanov Yu. A., Smolij V. A. Sravnitel'nyj analiz vozdejstviya natrijsoderzhashchih plavnej na spekanie i plavlenie alyumosilikatnyh promyshlennyh othodov [Comparative analysis of the effects of sodium-containing smelters on sintering and melting of aluminosilicate industrial waste]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov* [Silicate engineering and technology], 2024, vol. 1, No 1, pp. 68–76. (In Russ.).

Информация об авторах

Н. К. Манакова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
О. В. Суворова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

N. K. **Manakova** — PhD (Engineering), Senior Researcher;
O. V. Suvorova — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.05.2025; одобрена после рецензирования 20.06.2025; принята к публикации 07.07.2025.
The article was submitted 30.05.2025; approved after reviewing 20.06.2025; accepted for publication 07.07.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 241–247.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 241–247.

Научная статья
УДК 666.7
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.041

КЕРАМИЧЕСКИЕ И ГИПЕРПРЕССОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ШЛАКОВ АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «КОЛЬСКАЯ ГМК»

Ольга Васильевна Суворова[1], Надежда Кимовна Манакова[2], Евгений Александрович Курбатов[3], Фадеев Антон Михайлович[4]
[1, 2]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[3]АО «Кольская ГМК», Мончегорск, Россия
[1]ov.suvorova@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0003-4619-0869
[2]n.manakova@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0002-4583-952
[3]kurbatovea@kolagmk.ru

Аннотация

Представлены результаты исследований возможности применения шлака комбината «Североникель» для получения востребованных строительно-технических материалов. Предложены составы и технологические решения по получению материалов, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к изделиям строительным гиперпрессованным. Получены керамические материалы компрессионного формования с улучшенными механическими характеристиками, соответствующие нормативным требованиям на кирпич и камни керамические. Повышение температуры обжига керамики до 1 100 ºС позволяет получить изделия, сопоставимые по физико-механическим свойствам с клинкерной керамикой.

Ключевые слова:

шлак цветной металлургии, шлакоотвал, гиперпрессованный строительный материал, стеновой керамический материал, прочность, водопоглощение, морозостойкость

Для цитирования:

Суворова О. В., Манакова Н. К., Курбатов Е. А. Керамические и гиперпрессованные материалы на основе шлаков акционерного общества «Кольская ГМК» // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 241–247. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.041.

Original article

CERAMIC AND HYPERPRESSED MATERIALS BASED ON SLAG FROM KOLA MMC

Olga V. Suvorova[1], Nadezhda K. Manakova[2], Evgeniy A. Kurbatov[3], Anton M. Fadeev[4]
[1, 2]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[3]Kola MMC, Monchegorsk, Russia
[1]ov.suvorova@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0003-4619-0869
[2]n.manakova@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0002-4583-9526
[3]kurbatovea@kolagmk.ru

Abstract

The results are presented the research on the possibility of using the slag of the Severonickel processing plant to obtain high-demand construction and technical materials. Compositions and technological solutions for the production of materials that meet the requirements for hyper-pressed construction products are proposed. Compression-molded ceramic materials with improved mechanical characteristics have been obtained that meet the regulatory requirements for ceramic bricks and stones. Increasing the firing temperature of ceramics to 1 100 °C makes it possible to obtain products comparable in physical and mechanical properties with clinker ceramics.

Keywords:

non-ferrous metallurgy slag, slag dump, hyper-pressed building material, ceramic wall material, strength, water absorption, frost resistance

For citation:

Suvorova O. V., Manakova N. K., Kurbatov E. A. Ceramic and hyper-pressed materials based on slag from Kola MMC // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 241–247. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.041.

Введение

В России ежегодно накапливается порядка 120 млн т шлаков цветной металлургии. В настоящее время в отвалах комбината «Североникель» накоплены десятки миллионов тонн

электропечных шлаков, которые содержат сотни тысяч тонн цветных металлов. Проектная площадь, отведенная под шлакоотвал, составляет 67,0 га. Данный вид промышленных отходов, кроме силикатной составляющей, содержит никель, медь, кобальт и поэтому представляет практический интерес как возможный источник цветных металлов.

С учетом современных экологических требований и необходимости комплексной переработки техногенного сырья использование шлака комбината «Североникель» в стройиндустрии и для извлечения металлов позволило бы в значительной мере повысить технико-экономические показатели переработки медно-никелевого сырья.

В свою очередь, современные темпы развития промышленного и гражданского строительства сопровождаются увеличением объемов производства строительных материалов и изделий различного назначения. Одним из наиболее востребованных на рынке строительных материалов остается керамический кирпич. Однако требования к качеству кирпича постоянно возрастают, а разведанные природные запасы высококачественного сырья невосполнимо истощаются. Это является одной из главных проблем развития керамической промышленности России, в том числе и в Мурманской области, решение которой возможно за счет использования техногенных отходов, том числе и шлаков медно-никелевого производства.

Настоящая работа посвящена обоснованию перспектив утилизации отвальных шлаков комбината «Североникель» в производстве строительных керамических и гиперпрессованных материалов. С этой целью подготовлены и проведены исследования технологических проб шлака, подобраны составы, технологические параметры и изучены свойства синтезированных материалов с рекомендацией по их применению.

Результаты и обсуждение

Подготовка и исследование технологических проб шлака как сырья для получения гиперпрессованных и керамических материалов. Из представительной пробы отвального шлака комбината «Североникель» методом квартования выделена средняя проба в количестве 30 кг. Усредненную массу подвергли дроблению на щековой дробилке ЩД 6М до крупности -5 мм с отсевом на вибрационном грохоте ГР 50. Для изготовления обжиговой керамики сырье в количестве 15 кг доизмельчали в фарфоровом барабане до крупности -0,1 мм. Остальную массу шлака использовали для получения гиперпрессованных материалов.

На рисунке 1 представлен внешний вид образцов шлака, используемых в исследованиях.

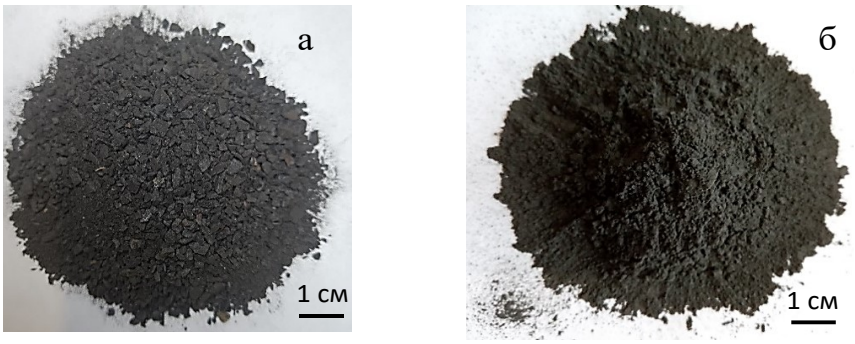


Рис. 1. Пробы шлака для гиперпрессованных (*а*) и керамических материалов жидкофазного спекания (*б*)

Гранулометрическая характеристика пробы шлака для синтеза гиперпрессованных материалов представлена в таблице 1.

Таблица 1

Фракционный состав шлака

Массовое содержание фракций, %, с размером частиц, мм							
+3	3–2	2–1,6	1,6–1	1–0,63	0,63–0,315	0,315–0,16	<0,16
1,85	10,87	1,92	27,97	14,77	17,43	9,35	15,84

Как видно (см. рис. 1, *а*, табл. 1), проба шлака после дробления характеризуется различной степенью дисперсности, что способствует формированию оптимальной упаковки частиц и, соответственно, улучшению технических характеристик изделий. В зависимости от зернового состава и содержания пылевидных частиц (ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия») используемую пробу шлака можно охарактеризовать как материал повышенной крупности (присутствуют зерна более 3,5 мм). Проба шлака для обжиговой керамики (см. рис. 1, *б*) по аналогичной классификации можно отнести к классу «тонкий» и «очень тонкий».

Радиационно-гигиеническими исследованиями установлено, что шлак характеризуется радиоактивностью 48 ± 8 Бк/кг, что существенно ниже нормативного значения общей эффективной удельной активности (370 Бк/кг). Это дает основание для использования их без ограничений по радиационному фактору при производстве строительных материалов.

Истинная плотность сырья, определенная пикнометрическим методом, составляет 3,66 г/см^3. Насыпная плотность шлака для гиперпрессования соответствует 1,81 г/см^3, для обжиговой керамики — 1,41 г/см^3. Влажность материала, используемого в исследованиях, 0,08 %.

При использовании различного сырья для производства строительных материалов методом гиперпрессования важно знать количество минералов-примесей, отнесенных к вредным для заполнителей бетонов [1]. На основе проведенного минералогического анализа установлено наличие в шлаке нерудных минералов, таких как оливин, фаялит, форстерит, диопсид, кварц. При взаимодействии этих минералов с активными компонентами портландцемента либо не происходит объемного эффекта, либо наблюдается благоприятный объемный эффект, не приводящий к разрушению конечного продукта. Методом РФА в сырье не обнаружены аморфные разновидности диоксида кремния, сера, сульфиды, сульфаты, слюда, галоидные соединения, включающие в себя водорастворимые хлориды, уголь и относящиеся к вредным компонентам в соответствии с нормативными требованиями. По результатам химанализа содержание серы в пересчете на SO_3 и водорастворимые хлориды в пересчете на ион хлора находятся в допустимых пределах (ГОСТ 5578-2019 «Щебень и песок из шлаков черной и цветной металлургии для бетонов. Технические условия»).

Изучение возможности получения гиперпрессованных материалов. Ранее нами была проведена оценка отходов обогащения апатитонефелиновых, вермикулитовых, медно-никелевых и железных руд АО «Олкон» как сырья для производства строительных материалов методом гиперпрессования. Разработаны условия получения качественных стеновых материалов (кирпича, облицовочной плитки). В настоящей работе исследована возможность утилизации отвального шлака АО «Североникель» с получением аналогичной продукции.

Технология гиперпрессования описана в работе [2] и состоит из двух основных операций: приготовление формовочной смеси (прессмассы) и прессование изделий.

Смесь для изготовления изделий включает три компонента: состав 1, мас. % — шлак 92, портландцемент 8, вода (сверх 100 %) 8; состав 2 — шлак 85, портландцемент 15, вода (сверх 100 %) 8. Портландцемент использовали марки от 300 до 500.

Из смеси указанных составов изготавливали кубики 40 × 40 × 40 мм для определения прочности при сжатии и плиточки 40 × 40 × (6–8) мм для определения прочности при изгибе. Прессование образцов проводилось на гидравлическом прессе при удельном давлении 100, 200 и 300 МПа. На производстве приготовленные изделия выдерживают на складе в течение 3–5 сут, за это время они набирают 60–70 % от конечной прочности. Время полного созревания изделий составляет 28–29 сут.

Исследования зависимости свойств материала от состава, сроков твердения и давления прессования показали закономерный рост прочностных характеристик образцов с повышением содержания цемента в смесях. Увеличение почти в два раза количества цемента (с 8 до 15 %) приводит к росту прочности до 60 %.

Наиболее эффективно для приготовления изделий применение давления прессования 300 МПа. Наилучшие результаты получены для состава с 15 % цемента: в возрасте 28 сут Rсж составила 54,92 МПа, а Rизг — 9,33 МПа. Причем уже в возрасте 7 сут изделия имеют довольно высокую прочность, соответствующую марке М500.

Свойства гиперпрессованных материалов после 28 сут твердения представлены в табл. 2.

Выборочно определяли морозостойкость и теплопроводность образцов. Испытания на теплопроводность проводили на установке для определения коэффициента теплопроводности строительных материалов в образцах, изготовленной в ФГУП ВНИИФТРИ (Менделеево, Московская обл.).

Таблица 2

Свойства гиперпрессованных материалов

Давление прессования, МПа	Плотность, кг/м^3	Предел прочности, МПа		Водопоглощение, %
		при сжатии	при изгибе	
Состав № 1				
100	2680	29,14	3,72	9,12
200	2750	34,15	3,36	7,23
300	2800	34,94	5,19	6,14
Состав № 2				
100	2720	45,53	6,87	5,99
200	2790	49,60	8,19	5,86
300	2820	54,92	9,33	5,32

Изделия, изготовленные при давлении прессования 100 МПа, выдержали 100 циклов попеременного замораживания и оттаивания, что соответствует марке F100. Высокая морозостойкость гиперпрессованного кирпича свидетельствует о долговечности данного вида стенового материала. Коэффициент теплопроводности составляет 1,24 Вт/м·К, что несколько превышает этот параметр для керамического и силикатного кирпичей. Использование предварительной магнитной сепарации позволяет снизить показатель теплопроводности материала на 13 % (до 1,075 Вт/м·К). Водопоглощение в зависимости от давления прессования находится в интервале 6,14–9,12 % для образцов с 8 % цемента и 5,32–5,99 % для образцов с 15 % цемента.

Как видно из представленных данных, полученные материалы удовлетворяют требованиям, предъявляемым к кирпичу гиперпрессованному (ТУ 5741-021-00284753-99 «Изделия строительные гиперпрессованные. Технические условия»).

Для улучшения декоративных характеристик изделий проведено расцвечивание материала с использованием минерального сырья и красителей: пегматита, амазонита, мрамора, железного сурика, оксида хрома и прочих строительных пигментов. Окрашивание кирпича пигментами происходит однородно по всему объему, так что цвет сохраняется как при раскалывании, так и при обточке. Гиперпрессованные изделия имеют привлекательный внешний вид.

Полученные материалы можно рекомендовать для обустройства фундаментов, организации цокольных этажей и несущих конструкций, но в то же время его можно использовать для отделочных работ. Околооконные участки, камины, фасады зданий, беседки и объекты ландшафтного дизайна — этот материал применяется практически во всех работах по декорированию.

Изучение возможности получения керамических материалов методом жидкофазного спекания. Ранними работами нами была показана возможность получения керамических строительных материалов на основе хвостов обогащения медно-никелевых, апатитонефелиновых, вермикулитовых, железных руд без использования первичного сырья (глин) и предложен ряд способов улучшения технических характеристик керамических изделий [3]. Представляло интерес определение возможности применения металлургических шлаков в получении данного вида изделий. Применение в керамическом производстве каждого типа хвостов по отдельности затруднено из-за особенностей их состава. Поэтому в настоящей работе материалы получали на основе масс, составленных из смеси хвостов обогащения и шлака в различных соотношениях, приведенных в табл. 3. Химический состав используемых сырьевых материалов приведен в табл. 4. Составы керамических масс выбраны с учетом ранее проведенных исследований.

Таблица 3

Составы керамических масс

Компонент	Содержание, мас. %		
	1	2	3
Шлак	30	40	50
АНХ	40	40	30
ОлХ	30	20	20

Примечание. АНХ — апатитонефелиновые хвосты; ОлХ — хвосты обогащения железистых кварцитов (г. Оленегорск).

Таблица 4

Химический состав сырьевых материалов

Сырьевой компонент	Содержание оксидов, мас. %											
	SiO_2	TiO_2	$A1_2O_3$	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	п. п. п.
Шлак	36,19	0,27	5,12	8,88	33,65	4,07	7,87	0,12	2,79	0,53	0,27	3,35
АНХ	41,00	2,53	21,20	5,85	2,63	6,01	1,19	0,27	10,15	5,85	2,20	1,00
ОлХ	69,82	0,16	7,95	4,75	1,53	3,49	2,74	0,08	2,50	1,06	0,05	0,64

Сырье по химическому составу близко к сырьевым материалам, используемым в технологии керамики, поскольку валовая доля большинства из них представлена оксидами SiO_2, CaO, Al_2O_3, MgO, Fe_xO_y. Отличительная особенность шлака — высокое содержание оксидов железа, которое интенсифицирует процессы жидкофазного спекания за счет образования легкоплавких эвтектик.

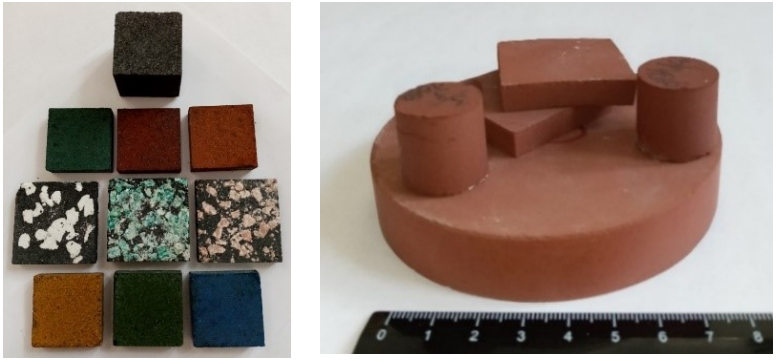
Керамические изделия строительного назначения получали методом полусухого прессования с использованием жидкофазного спекания, описанным в [3]. Испытания полученных образцов проводили согласно стандартным для строительной керамики методикам. Результаты изучения свойств керамических материалов трех составов в зависимости от технологических параметров синтеза представлены в табл. 5.

Как видно из представленных данных, с увеличением температуры обжига прочность образцов керамики непрерывно растет и закономерно снижается водопоглощение, что можно объяснить уплотнением материала за счет жидкофазного спекания. При температуре 1 060 °С и выше в результате интенсивного образования пиропластичной массы возможно получение строительных керамических материалов высшей категории качества (марка кирпича по прочности М300).

Для определения коэффициента теплопроводности были приготовлены образцы диаметром 100 и высотой 20 мм. Для керамики из смеси состава № 2, обожженной при температуре 1 050 ºС, коэффициент теплопроводности соответствует 0,636 Вт/м·К. Для обеспечения снижения данного показателя из материала шлака предварительно отделялась магнитная фракция, в результате чего установлено снижение теплопроводности материала до 0,587 Вт/м·К.

Результаты проведенных исследований позволяют рекомендовать массы для получения стеновой строительной керамики — полнотелого и пустотелого кирпича с улучшенными механическими характеристиками (ГОСТ 530-2012 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия»). Повышение температуры обжига до 1 100 ºС позволяет получить изделия, сопоставимые по физико-механическим свойствам с клинкерной керамикой (ГОСТ 32311-2012 «Кирпич керамический клинкерный для мощения. Технические условия»).

Внешний вид гиперпрессованных и керамических материалов жидкофазного спекания представлены на рис. 2.



а *б*

Рис. 2. Образцы гиперпрессованных (*а*) и обожженных (*б*) керамических материалов

Таблица 5

Физико-механические свойства керамических материалов

Температура обжига, °С	Средняя плотность, г/см^3	Истинная плотность, г/см^3	Пористость, %	Предел прочности, МПа		Водопоглощение, %	Морозостойкость, циклы
				при сжатии	при изгибе		
Состав № 1							
1000	1,66	2,94	43,54	1,59	2,15	24,3	—
1030	1,73	2,94	41,16	11,42	4,86	22,82	—
1050	1,82	2,94	34,69	18,43	6,69	20,29	>15
1060	1,96	2,94	33,56	29,70	13,20	17,81	—
1070	2,05	2,95	30,50	40,35	12,93	14,21	—
1100	2,60	2,95	11,86	127,8	33,22	0,89	100
Состав № 2							
1000	1,69	2,98	43,29	6,15	3,25	23,51	—
1030	1,73	2,98	41,95	13,24	6,54	21,20	—
1050	1,87	2,99	37,25	25,47	8,13	18,99	>25
1060	2,03	2,98	32,11	39,58	12,19	15,72	—
1070	2,08	2,99	30,43	46,26	14,00	11,85	—
1100	2,65	2,99	11,37	86,4	46,28	1,05	100
Состав № 3							
1000	1,73	3,07	43,65	6,90	3,17	23,48	—
1030	1,76	3,07	42,67	13,68	5,74	21,15	—
1050	1,94	3,08	36,81	25,2	6,63	17,26	>50
1060	2,07	3,08	32,79	36,48	13,54	14,17	—
1070	2,13	3,08	30,84	46,89	15,40	13,58	—
1100	2,72	3,08	11,68	142,1	38,66	1,63	100

Выводы

В статье представлены результаты исследований, показывающие принципиальную возможность получения керамических строительных материалов с использованием отвальных шлаков комбината «Североникель» методом гиперпрессования и жидкофазного спекания. Получены материалы, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к изделиям строительным гиперпрессованным. Предложены рациональные технологические параметры процесса получения эффективных изделий. Показана возможность придания материалу декоративного внешнего вида с использованием минерального сырья и пигментов.

Получены керамические материалы компрессионного формования с улучшенными механическими характеристиками, соответствующие нормативным требованиям на кирпич и камни керамические. Повышение температуры обжига до 1 100 °С позволяет получать изделия, сопоставимые по физико-механическим свойствам с клинкерной керамикой. В керамических массах возможно использование до 50 мас. % шлака в составе композиции с хвостами обогащения апатитонефелиновых руд и железистых кварцитов.

Список источников

1. Макаров В. Н. Экологические проблемы хранения и утилизации горнопромышленных отходов. Апатиты: КНЦ РАН, 1998. Ч. 1. 126 с.; Ч. 2. 146 с.
2. Суворова О. В., Макаров Д. В., Маслобоев В. А., Курбатов Е. А. О возможностях использования хвостов обогащения АО «Кольская ГМК» // Цветные металлы. 2019. № 11. С. 57–60. doi: 10.17580/tsm.2019.11.07 = Tsvetnye Metally. 2019. No. 11. pp. 57–60 doi: 10.17580/tsm.2019.11.07.
3. Suvorova O., Kumarova V., Nekipelov D., Selivanova E., Makarov D., Masloboev V. Construction ceramics from ore dressing waste in Murmansk region // Construction and Building Materials. 2017. V. 153. P. 783–789.

References

1. Makarov V. N. *Ekologicheskie problemy hraneniya i utilizacii gornopromyshlennyh othodov* [Environmental Problems of Storage and Utilization of Mining Waste]. Apatity, KNC RAN [KSC RAS], 1998, Ch. 1, 126 p.; Ch. 2. 146 p. (In Russ.).
2. Suvorova O. V., Makarov D. V., Masloboev V. A., Kurbatov E. A. O vozmozhnostyah ispol'zovaniya hvostov obogashcheniya AO “Kol'skaya GMK” [On the possibilities of using ore dressing tailings of enrichment of Kola MMC]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2019, no. 11, pp. 57–60. (In Russ.).
3. Suvorova O., Kumarova V., Nekipelov D., Selivanova E., Makarov D., Masloboev V. Construction ceramics from ore dressing waste in Murmansk region. *Construction and Building Materials*, 2017, V. 153, pp. 783–789.

Информация об авторах

О. В. Суворова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Н. К. Манакова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Е. А. Курбатов — директор департамента по экологии и устойчивому развитию Кольской ГМК.

Information about the authors

O. V. Suvorova — PhD (Engineering), Senior Researcher;
N. K. Manakova — PhD (Engineering), Senior Researcher;
E. A. Kurbatov — Director of the Department of Ecology and Sustainable Development of the Kola MMC.

Статья поступила в редакцию 30.05.2025; одобрена после рецензирования 20.06.2025; принята к публикации 04.07.2025.
The article was submitted 30.05.2025; approved after reviewing 20.06.2025; accepted for publication 04.07.2025.

Научная статья
УДК 666.9-1
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.042

ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ СЕРПЕНТИНИТА СОКОЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АМФИБОЛИТОВ

Ирина Петровна Кременецкая[1], Вера Владимировна Тюкавкина[2], Светлана Николаевна Ивашевская[3], Кирилл Андреевич Яковлев[4]
[1, 2, 4]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[3]Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук, Петрозаводск, Россия
[1]i.kremenetskaia@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0003-3531-8273
[2]v.tiukavkina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-1593-8782
[3]ivashevskaja@yahoo.com, https://orcid.org/0000-0002-5836-3889
[4]k.iakovlev@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0002-3338-1802

Аннотация
Исследовано влияние температуры обжига измельченной серпентиновой породы Соколовского месторождения амфиболитов (Сахалинская обл.) на прочность магнезиально-силикатного вяжущего. Установлено, что оптимальными условиями получения термоактивированного серпентинита является температура обжига 675–725 °С, выдержка 25 мин. Прочность на сжатие образцов гидравлического вяжущего после 28 сут твердения составляет 5,91–6,15 МПа. Активирующие добавки позволяют увеличить прочность серпентинового вяжущего до 46,7 МПа.

Ключевые слова:
серпентинит, минеральный состав, термоактивация, магнезиально-силикатное вяжущее, прочность
Благодарности:
статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2025-0059.
Финансирование:
государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0059.
Для цитирования:
Гидравлическое вяжущее на основе серпентинита Соколовского месторождения амфиболитов / И. П. Кременецкая [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 248–252. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.042.

Original article

HYDRAULIC BINDING AGENT BASED ON SERPENTINITE FROM AMPHIBOLITE DEPOSIT SOKOLOVSKOE

Irina P. Kremenetskaia[1], Vera V. Tiukavkina[2], Svetlana N. Ivashevskaya[3], Kirill A. Yakovlev[4]
[1, 2, 4]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[3]Institute of Geology, Karelian Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russia
[1]i.kremenetskaia@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0003-3531-8273
[2]v.tiukavkina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-1593-8782
[3]ivashevskaja@yahoo.com, https://orcid.org/0000-0002-5836-3889
[4]k.iakovlev@ksc.ru, https://orcid.org/0000-0002-3338-1802

Abstract
The effect of firing temperature of crushed serpentine rock from the Sokolovskoye amphibolite deposit (Sakhalin Region) on the strength of magnesia-silicate binder was studied. It was found that the optimal conditions for obtaining thermally activated serpentinite are firing temperature of 675–725 °C, holding for 25 minutes. Compressive strength of hydraulic binder samples after 28 days of hardening is 5,91–6,15 MPa. Activating additives increase the strength of serpentine binder to 46,7 MPa.

Keywords:
serpentinite, mineral composition, thermal activation, magnesia-silicate binder, strength

Acknowledgments:
The article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No. FMEZ-2025-0059.
Funding:
State task on the topic of research No-2025-0059.
For citation:
Hydraulic binding agent based on serpentinite from amphibolite deposit Sokolovskoe / I. P. Kremenetskaia [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 248–252. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.042.

Введение

Серпентинит представляет собой широко распространенную на территории России горную породу. Основными минералами породы являются лизардит, антигорит, хризотил с общей формулой $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Гидросиликаты магния при термообработке переходят в метастабильное состояние, в котором они проявляют вяжущие свойства, что предопределяет возможность их использования в производстве строительных материалов. Несмотря на огромные запасы, магнезиально-силикатное сырье не получило широкого применения и используется в небольшом объеме в качестве декоративного и поделочного камня, щебня и для производства огнеупоров [1; 2]. В работе [3] показано, что серпентинит может быть использован для получения вяжущих композиций различного функционального назначения. Использование в производстве строительных материалов серпентинитовых отходов может быть перспективным направлением, позволяющим получить экологически чистые материалы с улучшенными свойствами и снизить затраты на производство.

Целью работы являлась оценка возможности получения вяжущего гидравлического твердения на основе серпентиновой породы Соколовского месторождения амфиболитов (Сахалинская обл., Россия).

Материалы и методы

В исходной серпентиновой породе выделено три разновидности, которые отличаются по минеральному составу (табл. 1). Методами физико-химического анализа установлено, что серпентинит состоит преимущественно из хризотила, лизардита, содержит также антигорит. Помимо серпентиновых минералов идентифицируются амфиболит, магнетит, форстерит. Породу дробили на щековой дробилке и затем рассеивали на грохоте. Вяжущее получали из серпентинита фракции <0,5 мм (материал СМ) и 0,5–1,0 мм (материал СК).

Таблица 1

Характеристика разновидностей серпентиновой породы

Образец	Описание разновидности породы	Минеральный состав	А, %	В, %
ВП1	Рыхлая расслаивающаяся выветрелая порода оливкового цвета	Хризотил, лизардит, магнетит, амфибол, форстерит	80	60
ВП2	Плотный серо-коричневый материал, серпентин желтовато-зеленого цвета с пятнистой, слоистой текстурой	Антигорит, магнетит, амфибол, форстерит	5	75
ВП3	Плотный, цвет темно-зеленый почти черный	Хризотил, магнетит	15	90

Примечание. А — содержание разновидности в породе; В — содержание серпентиновых минералов в разновидности породы.

Термообработку серпентиновых порошков проводили в муфельной печи, температура обжига изменялась от 600 до 800 °С. Доизмельчение обожженного серпентинита проводили в вибрационном истирателе. Степень измельчения контролировали по удельной поверхности ($S_{уд.}$), которую определяли на приборе ПСХ-8А методом Козени — Кармана по воздухопроницаемости и пористости уплотненного слоя порошка.

В качестве активаторов твердения использовали суперпластификатор (СП) на основе поликарбоксилатного эфира Glenium 51 компании ООО «БАСФ Строительные системы» с плотностью 1,10 ± 0,02 г/см^3 и два вида кремнезема: пирогенный кремнезем с $S_{уд.}$ 19,4 м^2/г (г. Новокузнецк) и нанопористый SiO_2 с $S_{уд.}$ 600 м^2/г, полученный в лабораторных условиях при выщелачивании магнезиально-железистых шлаков комбината «Печенганикель» АО «Кольская ГМК» [4].

Для определения прочности серпентинового вяжущего формовали образцы размером 2 × 2 × 2 см. При приготовлении цементного теста пирогенный кремнезем тщательно перемешивали с термоактивированным серпентинитом, нанопористый SiO_2 вводили в цементное тесто в виде суспензии после ультразвукового диспергирования (УЗД) в течение 10 мин в водной среде, СП вводили на последней стадии перемешивания. УЗД проводили при помощи ультразвукового диспергатора УЗД 2-0,1/22, генерирующего ультразвуковое поле с частотой 22 кГц и мощностью 0,2 Квт. Цементное тесто перемешивали при помощи лабораторного автоматического растворосмесителя E093 (BeraTest AG, Швейцария).

Прочность образцов определяли через 3, 7, 28 сут твердения при температуре 20 ± 2 ºС и относительной влажности воздуха 90–95 %. Прочность при сжатии и изгибе определяли при помощи пресса гидравлического малогабаритного ПГМ-100МГ4А (ООО «Специальное конструкторское бюро “Стройприбор”», Челябинск, Россия, 2012).

Результаты

На первом этапе работы были определены оптимальные технологические параметры получения термоактивированного серпентинита: температура обжига, время изотермической выдержки. Согласно данным дифференциально-термического анализа (ДТА), максимум основного эндотермического эффекта дегидратации исходного серпентинита соответствует температуре 680–700 °С, полное удаление воды наблюдается при температуре 750–780 °С. Интервалы температур указаны для СМ и СК — меньшее и большее значение соответственно.

Определение оптимальной температуры обжига выполнено с применением серпентинита СМ, измельченного после термоактивации до $S_{уд.}$ 5 500–6 000 см^2/г, образцы вяжущего формовали из теста нормальной густоты (36,0 %). Температурный интервал 650–800 °С (шаг 25 °С) выбран исходя из результатов ДТА, продолжительность выдержки 20 мин. В качестве основного критерия оценки эффективности термоактивации была выбрана прочность вяжущего (рис. 1).

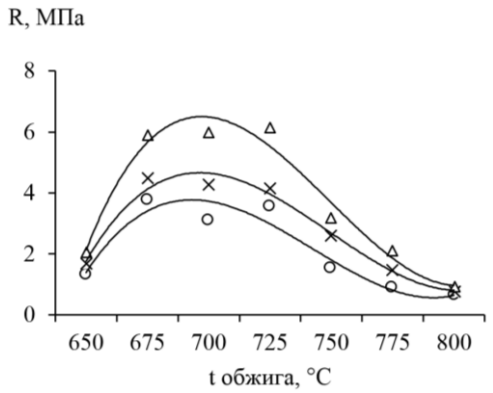


Рис. 1. Влияние температуры обжига на прочность при сжатии серпентинитового вяжущего

На основании полученных экспериментальных данных (см. рис. 1) установлено, что оптимальная температура обжига серпентинита составляет 675–725 °С, в указанном диапазоне температур серпентинитовый цемент обладает наибольшей прочностью, которая через 28 сут твердения образцов составляет 5,91–6,15 МПа. При дальнейшем повышении температуры обжига прочность образцов резко снижается и для серпентинита, полученного при температуре 800 °С, составляет лишь 0,92 МПа.

Снижение прочности материала связано с трансформацией активной магнезиально-силикатной фазы в кристаллические форстерит и энстатит. Как известно, после полной дегидратации и выше прочность структуры не восстанавливается. Фактически активность материала обеспечивается за счет восстановления прочности волокон [5].

Помимо температуры обжига была установлена оптимальная продолжительность изотермической выдержки. Серпентинит выдерживали в печи от 10 до 30 мин с интервалом 5 мин при 700 °С, далее измельчали до $S_{уд.}$ 5 150–5 700 см^2/г и из теста нормальной густоты (33,0 %) готовили образцы. Максимальная прочность серпентинитового цемента фиксируется при изотермической выдержке в течение 25 мин (рис. 2). Серпентиновое вяжущее на основе термоактивированного СМ превосходит по прочности цементные образцы, приготовленные с использованием серпентинита СК, в 3,0–4,5 раза. Данный факт обусловлен фазовым составом серпентинита. По сравнению с СМ в материале СК больше магнетита и антигорита, которые обуславливают снижение прочности серпентинитового вяжущего.

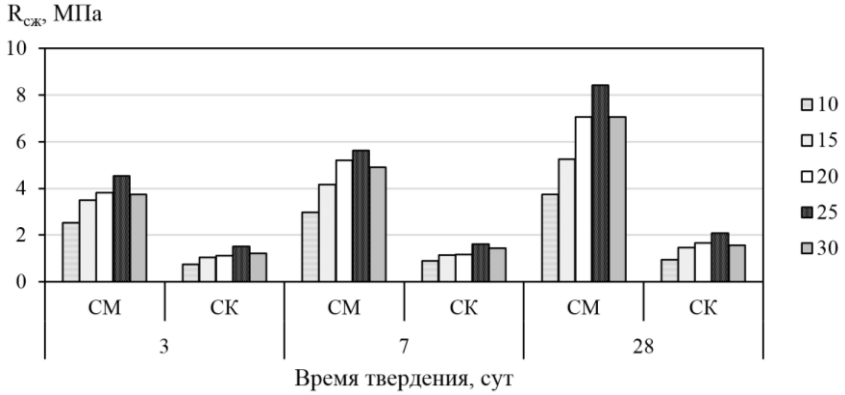


Рис. 2. Влияние продолжительности изотермической выдержки (минуты, указаны в легенде) и фракционного состава (варианты СМ и СК) на прочность образцов

Более высокие показатели прочности серпентинитового цемента были достигнуты при использовании активирующих добавок. Для исследования использовали термоактивированный серпентинит, полученный при оптимальных условиях (температура обжига 700 °С, время изотермической выдержки 25 мин) и размолотый до удельной поверхности 4 500 см^2/г. Введение в состав цементного теста суперпластификатора на основе поликарбоксилатного эфира Glenium 51 в количестве 1,0 мас. % способствовало повышению прочности в 1,8–2,1 раза (в зависимости от времени твердения) по сравнению с образцами без добавки (табл. 2).

Таблица 2

Влияние активирующих добавок на прочность серпентинитового цемента

Состав	Добавка			В/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа через … сут твердения		
	СП, мас. %	пиро-SiO_2, мас. %	нано-SiO_2, мас. %		3	7	28
С-54		—		0,300	6,2	8,9	12,2
С-48	1,0	—		0,255	13,1	16,3	23,7
С-51	1,0	9,0	1,0	0,285	25,3	25,9	46,7

Активирование серпентинитового цемента пирогенным SiO_2 (9 мас. %) и нанопористым кремнеземом (1 мас. %) совместно с СП (1 мас. %) позволило увеличить прочность образцов в 3,0–4,1 раза относительно состава без добавок (см. табл. 2). Прочность вяжущего, активированного SiO_2 совместно с СП, в 28-суточном возрасте достигла 46,7 МПа.

Выводы

Проведенными исследованиями установлено, что серпентинитовые отходы могут служить сырьем для получения магнезиально-силикатного вяжущего. На основе термоактивированного серпентинита, а также добавок аморфного кремнезема и суперпластификатора на основе поликарбоксилатного эфира получено композиционное вяжущее гидравлического твердения с прочностью 46,7 МПа.

Список источников

1. Пустовгар А. П., Лукутцова Н. П., Устинов А. Г. Изучение свойств мелкозернистого бетона модифицированного нанодисперсной добавкой серпентинита // Вестник МГСУ. 2013. № 3. С. 155–162.
2. Худяков Л. И. Войлошников О. В., Нархинова В. П. Перспективы использования магнийсиликатных горных пород в производстве строительных материалов // Строительные материалы. 2006. № 12. С. 44–46.
3. Новые функциональные вяжущие материалы на основе серпентинита / Н. Ф. Федоров, А. С. Князев, Г. К. Ивахнюк, Н. В. Майданова, А. С. Дринберг, Т. Э. Маметнабиев // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета). 2022. № 62 (88). С. 45–49.
4. Получение аморфного кремнезема из шлаков цветной металлургии и его использование для магнезиальных вяжущих / В. В. Тюкавкина, А. Г. Касиков, Б. И. Гуревич, Е. А. Майорова // Химическая технология. 2014. № 3. С. 167–172.
5. Зырянова В. Н., Лыткина Е. В., Очур-оол А. П., Манзырыкчы Х. Б. Серпентинитовый цемент и вяжущие композиции на его основе // Качество. Технологии. Инновации. Материалы V Международной научно-практической конференции. Новосибирск, 2022. С. 70–79.

References

1. Pustovgar A. P., Lukutcova N. P., Ustinov A. G. Izuchenie svojstv melkozernistogo betona modificirovannogo nanodispersnoj dobavkoj serpentinita [Study of the properties of fine-grained concrete modified with nanodisperse serpentinite additive]. *Vestnik MGSU* [Bulletin of MGSU], 2013, No. 3, pp. 155–162. (In Russ.).
2. Hudjakov L. I. Vojloshnikov O. V., Narhinova V. P. Perspektivy ispol'zovanija magnijsilikatnyh gornyh porod v proizvodstve stroitel'nyh materialov [Prospects of using magnesium silicate rocks in the production of building materials]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2006, No. 12, pp. 44–46. (In Russ.).
3. Fedorov N. F., Knjazev A. S., Ivahnjuk G. K., Majdanova N. V., Drinberg A. S., Mametnabiev T. E. Novye funkcional'nye vjazhushchie materialy na osnove serpentinita [New functional binding materials based on serpentinite]. *Izvestija Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo instituta (Tehnicheskogo universiteta)* [Proceedings of the St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University], 2022, No. 62 (88), pp. 45–49. (In Russ.).
4. Tjukavkina V. V., Kasikov A. G., Gurevich B. I., Majorova E. A. Poluchenie amorfnogo kremnezema iz shlakov cvetnoj metallurgii i ego ispol'zovanie dlja magnezial'nyh vjazhushchih [Production of amorphous silica from non-ferrous metallurgy slags and its use for magnesia binders]. *Himicheskaja tehnologija* [Chemical technology], 2014, No. 3, pp. 167–172. (In Russ.).
5. Zyrjanova V. N., Lytkina E. V., Manzyrykchy H. B. Serpentinitovyj cement i vjazhushchie kompozicii na ego osnove [Serpentinite cement and binding compositions based on it]. *Kachestvo. Tehnologii. Innovacii. Materialy V Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii* (*g. Novosibirsk*, *2022*) [Quality. Technologies. Innovation. Proceedings of the V International Scientific and Practical Conference]. Novosibirsk, 2022, pp. 70–79. (In Russ.).

Информация об авторах

И. П. Кременецкая — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
В. В. Тюкавкина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
В. Н. **Ивашевская** — кандидат физико-математический наук, научный сотрудник;
К. А. Яковлев — инженер.

Information about the authors

I. P. Kremenetskaia — PhD (Engineering), Senior Researcher;
V. V. Tiukavkina — PhD (Engineering), Senior Researcher;
S. N. Ivashevskaya — PhD (Physics & Mathematics), Researcher;
K. A. Yakovlev — Engineer.

Статья поступила в редакцию 26.05.2025; одобрена после рецензирования 16.06.2025; принята к публикации 30.06.2025.
The article was submitted 26.05.2025; approved after reviewing 16.06.2025; accepted for publication 30.06.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 253–258.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 253–258.

Научная статья
УДК 666.9
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.043

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГЕОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ-УНОСА, НЕФЕЛИНА И РАСТВОРА ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Екатерина Алексеевна Кругляк[1], Елена Владимировна Калинкина[2], Алла Геннадьевна Иванова[3], Александр Михайлович Калинкин[4]
[1–4]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]e.krugliak@ksc.ru
[2]e.kalinkina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-4538-0425
[3]a.ivanova@ksc.ru
[4]a.kalinkin@ksc.ru, http://orcid.org/0000–0002–3668–8578

Аннотация
В статье приведены результаты исследований по влиянию способа отбора золы, состава исходных компонентов и режимов твердения на прочность композиционных геополимеров, приготовленных на основе золы Апатитской ТЭЦ, нефелина и раствора NaOH с применением механоактивации.
Ключевые слова:
геополимеры, зола Апатитской ТЭЦ, нефелиновый концентрат, механоактивация
Финансирование:
государственное задание по теме НИР № FMEZ-2024-0059.
Для цитирования:
Композиционные геополимеры на основе золы-уноса, нефелина и раствора гидроксида натрия / Е. А. Кругляк [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 253–258. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.043.

Original article

COMPOSITE GEOPOLYMERS BASED ON FLY ASH, NEPHELINE AND SODIUM HYDROXIDE SOLUTION

Ekaterina A. Kruglyak[1], Elena V. Kalinkina[2], Alla G. Ivanova[3], Alexander M. Kalinkin[4]
[1–4]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia
[1]e.krugliak@ksc.ru
[2]e.kalinkina@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-4538-0425
[3]a.ivanova@ksc.ru
[4]a.kalinkin@ksc.ru, http://orcid.org/0000–0002–3668–8578

Abstract
The article examines how the method of ash selection, the composition of the initial components and curing modes affect the strength of composite geopolymers prepared on the basis of ash from the Apatity Thermal Power Plant, nepheline and NaOH solution using mechanical activation.
Keywords:
geopolymers, ash from Apatity Thermal Power Plant, nepheline concentrate, mechanical activation
Funding:
State task on the topic of research No FMEZ-2024-0059.
For citation:
Composite geopolymers based on fly ash, nepheline and sodium hydroxide solution / E. A. Kruglyak [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 253–258. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.043.

Введение

Геополимерные вяжущие стали одним из ключевых направлений исследований в области строительных материалов благодаря широкой сырьевой базе, низкому энергопотреблению, экологичности и отличным физико-механическим характеристикам [1; 2]. Геополимеры (ГП), получаемые путем

щелочной активации алюмосиликатных прекурсоров, таких как промышленные отходы или побочные продукты, например зола сжигания угля или алюмосиликатные минералы, представляют собой перспективные альтернативные вяжущие, способные заменить портландцемент во многих сферах применения [3]. В Отделе технологии силикатных материалов ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН исследуются геополимерные цементы, для получения которых применяются отходы промышленных предприятий, расположенных в Мурманской области. Техногенное алюмосиликатное сырье (в частности, низкокальциевые золы ТЭЦ) не всегда обладает достаточной реакционной способностью. Для ее повышения по отношению к щелочному агенту и, следовательно, для улучшения характеристик ГП хорошо зарекомендовавшим себя методом является механическая активация (МА) [4].

Ранее нами были получены данные, обосновывающие возможность использования нефелина, входящего в состав хвостов флотации апатитонефелиновых руд Хибинского массива, в качестве компонента геополимерного вяжущего наряду с золоотходами Апатитской ТЭЦ (АТЭЦ). Синтезированы геополимеры, содержащие лежалую золу «Т» (золошлаковую смесь), отобранную из золоотвала АТЭЦ, и нефелиновый концентрат (НК), с применением предварительной МА при использовании в качестве затворителя раствора гидроксида натрия [5]. Были рассмотрены различные условия МА (раздельный и совместный помол), разные режимы твердения (нормальное твердение и с применением гидротермальной обработки — ГТО), а также влияние количества добавки НК к смеси. В данной работе для сравнения изучена аналогичная композиция на золе уноса «У», отобранной на АТЭЦ «всухую», то есть без применения гидроудаления.

Результаты

В качестве прекурсоров для синтеза ГП использовали золу уноса «У» АТЭЦ и НК производства АО «Апатит». Химический состав золы «У» и НК представлен в таблице. Для сравнения в таблице приведен состав золы гидрозолоудаления «Т», отобранной из золоотвала АТЭЦ [5]. Обе золы являются кислыми (класс F по классификации ASTM), основными компонентами которых являются оксиды кремния, алюминия и железа. Содержание оксида кальция не превышает 6 %, причем концентрация CaO в золе «У» почти втрое больше, чем в золе «Т».

Химический состав твердых компонентов, мас. %

Компонент	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	SO_3	C	П. П. П.
Зола «У»	55,30	22,45	8,68	6,02	2,14	0,85	1,28	0,98	0,09	0,47	1,18	3,02
Зола «Т»	56,26	18,89	8,74	2,14	2,60	1,53	1,83	1,13	0,69	0,18	0,88	2,28
НК	43,37	29,48	2,90	0,84	0,27	12,7	9,01	0,27	—	—	—	1,13

Механоактивация проводилась в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при центробежном ускорении 40 g. Использовались стальные шары (диаметр 8 мм) в соотношении 6:1 к массе загрузки. Удельная поверхность измерялась методом воздухопроницаемости. Условия приготовления образцов и твердения были аналогичны использованным в работе [5]. Для определения вяжущих свойств механоактивированных композиций (время МА — 180 с), изготавливались образцы размером 1,41 × 1,41 × 1,41 см из теста пластичной консистенции. В качестве щелочного агента при синтезе ГП использовали раствор NaOH (расход — 6 % Na_2O по отношению к массе сырья). Водотвердое отношение равнялось 0,31—0,33. Геополимеры твердели на воздухе при относительной влажности 95–100 % и температуре 20 ± 2 °С (влажные или нормальные условия твердения). Кроме того, применяли ГТО (пропарку) при атмосферном давлении в пропарочной камере при 80–85 °С в течение 8 ч с последующим твердением во влажных условиях. Испытания на прочность проводились на гидравлическом прессе ПГМ-100МГ4-А (СКБ «Стройприбор», г. Челябинск).

Характер изменения удельной поверхности ($S_{уд}$) от времени МА для обеих зол примерно одинаков (рис. 1). Наиболее интенсивное измельчение зол и НК происходит на начальном этапе (0–120 с МА), далее рост $S_{уд}$ замедляется. При продолжительности МА 180 с удельные поверхности зол составляют 700–800 м^2/кг, а НК — 1 100 м^2/кг. Эта продолжительность МА выбрана в качестве

«рабочей», так как при меньшем времени обработки в АГО-2 золы и их смеси с НК обладают слабыми вяжущими свойствами. Более длительная МА связана с повышенными энергозатратами.

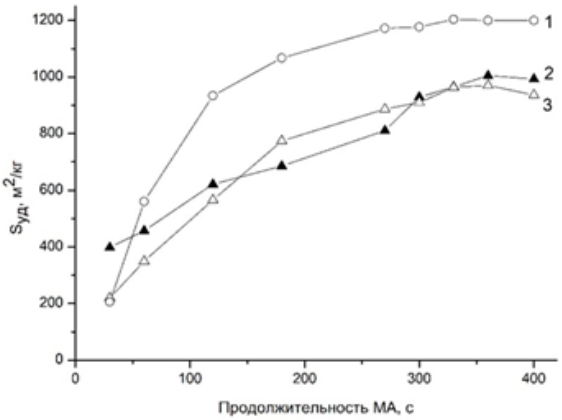


Рис. 1. Зависимость удельных поверхностей ($S_{уд}$) НК (*1*), зол «У» (*2*) и «Т» (*3*), измеренных методом воздухопроницаемости, от продолжительности МА

Прочность при сжатии ($R_{сж}$) ГП на основе ряда смесей (зола «У» + НК) при нормальном твердении в зависимости от количества добавки НК к золе приведена на рис. 2. При повышении содержания НК в смеси с золой «У» прочность для всех сроков твердения в целом возрастает, достигая максимума при 30 % НК. Для этой композиции $R_{сж}$ в возрасте 7, 28 и 180 сут равна 4,5; 19,4 и 22 МПа соответственно, что заметно больше аналогичных прочностей на бездобавочной золе. При дальнейшем увеличении содержания НК в смеси с золой «У» прочность ГП постепенно снижается (данные на рис. 2 не приведены), составляя для композиции (30 % зола «У» + 70 % НК) 2,3, 7,3 и 10,8 МПа после 7, 28 и 180 сут соответственно. На рис. 2 представлены также $R_{сж}$ ГП на основе смесей (зола «Т» + НК) при нормальном твердении [5]. Максимальная прочность ГП на золе «Т», твердеющих при нормальных условиях, соответствует композиции с 20 % НК. При этом в возрасте 7, 28 и 180 сут она достигает 3,6; 8,6 и 13,5 МПа, что ощутимо уступает наилучшим показателям для ГП на золе «У» при таких же сроках твердения. При дальнейшем «разбавлении» золы «Т» нефелином $R_{сж}$ снижается.

Рис. 2. Влияние содержания НК на прочность ГП на основе смесей зол «У» и «Т» с НК при различных сроках твердения (нормальные условия твердения). Время МА — 180 с

Как следует из данных рис. 3, пропарка благоприятно влияет на прочность композиционных геополимеров на золах «У» и «Т». $R_{сж}$ уже в возрасте 1 сут достигает повышенных значений, а ее дальнейший набор замедляется. Эта тенденция более четко выражена для образцов на золе «У» с добавками НК. Для ГП, синтезированных с применением ГТО, наблюдается отчетливый синергетический эффект с максимальной прочностью, соответствующей 30 % НК в смесях с золами «У» и «Т» (см. рис. 3). В шкале прочностей относительно ГП на бездобавочных золах нефелин

как активная добавка значительно более эффективен для золы «Т» по сравнению с золой «У». Наибольшая прочность в возрасте 28 сут при твердении с использованием пропарки для композиций на обеих золах наблюдается для ГП на основе смесей (70 % золы + 30 % НК) и составляет 30,4 МПа и 27,7 МПа в случае зол «У» и «Т» соответственно. Отмечается, что указанные $R_{сж}$ превышают прочности аналогичных ГП при нормальном твердении в 1,6 и 3,8 раз соответственно. При дальнейшем росте доли нефелина в смеси с золой «У» $R_{сж}$ геополимеров, полученных с использованием ГТО, также падает. Так, после 28 сут твердения такой ГП на смеси (30 % золы «У» + 70% НК) показал прочность 11,3 МПа.

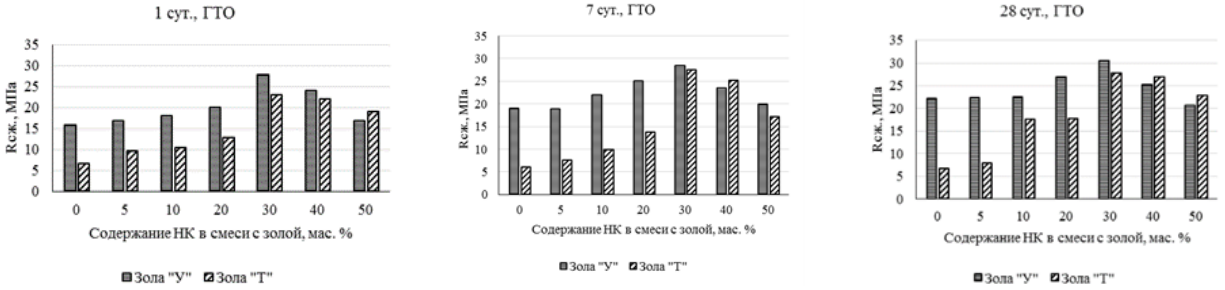


Рис. 3. Влияние содержания НК на прочность геополимеров на основе смесей зол «У» и «Т» с НК при различных сроках твердения (ГТО). Время МА — 180 с

При одинаковых условиях и сроках твердения прочности композиционных ГП с применением прекурсоров, содержащих менее 30 % НК, в случае золы «У» в целом заметно выше прочностей аналогичных ГП, синтезированных с использованием золы «Т» (см. рис. 2 и 3). С учетом рассмотренных выше характеристик зол «У» и «Т», по-видимому, это связано с повышенным содержанием Са в золе «У», который способствует росту $R_{сж}$. Также следует отметить, что при использовании ГТО для смесей, содержащих 30–50 % НК (для всех сроков твердения) прочности соответствующих ГП, полученных с использованием обеих зол, очень близки (см. рис. 3). Вероятно, это объясняется как снижением фактора различия в составе зол в связи с уменьшением их содержания в ГП, так и ростом влияния нефелина как активного компонента композиции, способного в результате растворения дополнительно обогащать жидкую фазу щелочными (натрием и калием) и основными структурообразующими элементами (кремнием и алюминием) геополимерной матрицы, а также выступать в роли микрозаполнителя.

На рисунке 4 в качестве примера приведены ИК-спектры механоактивированной смеси (70 % зола «У» + 30 % НК) и ГП на основе этой смеси, твердевшего с использованием пропарки. Для сравнения на рис. 5 представлены аналогичные ИК-спектры смеси (30 % зола «У» + 70 % НК) и соответствующего ГП.

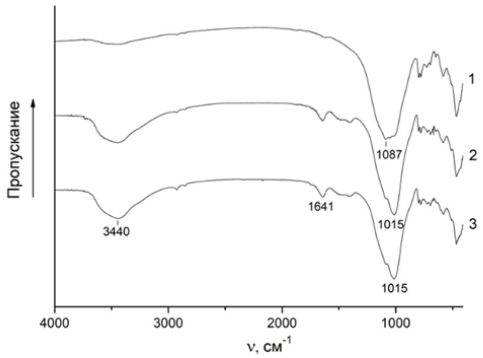


Рис. 4. ИК-спектры смеси (70 % зола «У» + 30 % НК) после 180 с МА (*1*) и геополимера на основе этой смеси, синтезированного с применением ГТО. Продолжительность твердения: *2* — 7 сут; *3* — 28 сут

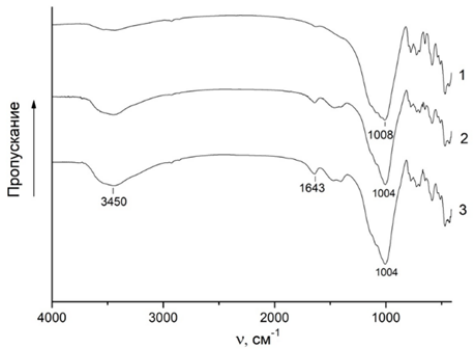


Рис. 5. ИК-спектры смеси (30 % зола «У» + 70 % НК) после 180 с МА (*1*) и геополимера на основе этой смеси, синтезированного с применением ГТО. Продолжительность твердения: *2* — 7 сут; *3* — 28 сут

Заметные изменения в спектрах при геополимеризации происходят в области 1 100–1 000 см$^{-1}$, где расположена полоса антисимметричных валентных колебаний Si-O-T (T = Al, Si). Максимум поглощения этой полосы для смеси (70 % зола + 30 % НК) соответствует 1 087 см$^{-1}$ (см. рис. 4), а для смеси (30 % зола + 70 % НК) — 1 008 см$^{-1}$ (см. рис. 5). В спектрах ГП эта полоса смещается в область низких частот, что обусловлено замещением Si на Al в геополимерной матрице в ходе щелочной активации. Величина этого сдвига может служить индикатором степени протекания реакции геополимеризации [6]. При сравнении спектров, представленных на рис. 4 и 5, отчетливо видно, что в согласии с приведенными выше данными по прочности указанный сдвиг для ГП на основе смеси (70 % зола + 30 % НК) существенно превышает аналогичное значение для ГП, синтезированного из смеси (30 % зола + 70 % НК).

Выводы

Синтезированы ГП на основе механоактивированных смесей низкокальциевой золы уноса АТЭЦ (золы «У») и НК при использовании в качестве затворителя раствора NaOH. Проведено сравнение прочностей композиционных ГП, полученных с использованием двух зол АТЭЦ: золы «У», отобранной «всухую», и золы «Т», хранившейся в золотвале (то есть подвергавшейся гидратации). Независимо от вида золы, срока и способа твердения (нормального или с применением пропарки) добавка НК к золам способствует росту прочностных показателей с максимальным проявлением синергетического эффекта при 20–30 % НК в смеси с золой. При дальнейшем повышении доли НК $R_{сж}$ уменьшается, что, по данным ИК-спектроскопии, объясняется уменьшением количества образовавшегося геополимерного геля. В сравнении с нормальным твердением пропарка существенно повышает $R_{сж}$ для композиционных ГП на обеих золах, особенно на ранних сроках твердения. По сравнению с золой «Т» содержащая повышенную долю Ca зола «У» для синтеза ГП заметно более эффективна при содержании НК менее 30 %. Применение пропарки и повышение содержания НК до 30–50 % приводит фактически к выравниванию $R_{сж}$ для ГП на двух золах при одинаковой доли НК в сырьевой смеси. Наилучшая прочность (28 сут) для ГП на композициях (70 % золы + 30 % НК) для зол «У» и «Т» равна соответственно 30,4 и 27,7 МПа.

Список источников

1. Gaurav G., Kandpal S. C., Mishra D., Kotoky N. A comprehensive review on fly ash-based geopolymer: a pathway for sustainable future // J. Sustain. Cement-Based Mater. 2023. V. 13 (1). P. 100–144.
2. Provis J. L., van Deventer J. S. J. Geopolymers and Other Alkali-Activated Materials // Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 2019. P. 779–805.
3. Passuello A., Rodríguez E. D., Hirt E., Longhi M., Bernal S.A., Provis J. L., Kirchheim A. P. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators // Journal of Cleaner Production. 2017. V. 166. P. 680–689.
4. Kumar S., Kumar R., Alex T. C., Bandopadhyay A., Mehotra S. P. Influence of reactivity of fly ash on geopolymerisation // Adv. Appl. Ceram. 2007. V. 106. P. 120–127.
5. Калинкина Е. В., Кругляк Е. А., Иванова А. Г., Калинкин А. М. Геополимерные материалы на основе механоактивированных композиций низкокальциевой золы ТЭЦ и нефелина // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14 (4). С. 175–180.
6. Lee W. K. W., van Deventer J. S. J. Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates // Langmuir. 2003. V. 19 (21), 8726–8734.

References

1. Gaurav G., Kandpal S. C., Mishra D., Kotoky N. A comprehensive review on fly ash-based geopolymer: a pathway for sustainable future. *Sustain. Cement-Based Mater*, 2023, vol. 13, no. 1, pp. 100–144.
2. Provis J. L., van Deventer J. S. J. Geopolymers and Other Alkali-Activated Materials. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 2019, pp. 779–805.
3. Passuello A., Rodríguez E. D., Hirt E., Longhi M., Bernal S. A., Provis J. L., Kirchheim A. P. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. *Cleaner Production*, 2017, vol. 166, pp. 680–689.

4. Kumar S., Kumar R., Alex T. C., Bandopadhyay A., Mehotra S. P Influence of reactivity of fly ash on geopolymerisation. *Adv. Appl. Ceram*., 2007, vol. 106, pp. 120–127.
5. Kalinkina E. V., Kruglyak E. A., Ivanova A. G., Kalinkin A. M. Geopolymer materials based on mechanically activated compositions of low calcium fly ash and nepheline. *Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences*, 2023, vol. 14, no. 4, pp. 175–180.
6. Lee W. K. W., van Deventer J. S. J. Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates. *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 21, pp. 8726–8734.

Информация об авторах

Е. А. Кругляк — аспирант, инженер 1-й категории;
Е. В. Калинкина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
А. Г. Иванова — ведущий инженер;
А. М. Калинкин — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

E. A. Kruglyak — Postgraduate Student, Engineer 1st category;
E. V. Kalinkina — PhD (Engineering), Senior Researcher;
A. G. Ivanova — Leading Engineer;
A. M. Kalinkin — DSc (Chemistry), Principal Researcher.

Статья поступила в редакцию 25.06.2025; одобрена после рецензирования 16.06.2025; принята к публикации 30.06.2025.
The article was submitted 25.06.2025; approved after reviewing 16.06.2025; accepted for publication 30.06.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 259–264.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 259–264.

Научная статья
УДК 541.145:546.824.31
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.044

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ TiO_2-Me (Fe, W или V) В ПРОЦЕССАХ ИНАКТИВАЦИИ БАКТЕРИАЛЬНОЙ МИКРОФЛОРЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВИДИМЫМ СВЕТОМ

Максим Леонидович Беликов[1], Сергей Александрович Сафарян[2], Надежда Викторовна Фокина[3], Анастасия Сергеевна Сошина[4]
[1, 2]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[3, 4]Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]m.belikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-5585-0537
[2]s.safarian@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-0838-9909
[3]nadezdavf@yandex.ru, http://orcid.org/0000-0002-2936-5252
[4]anastasiya.soshina97@yandex.ru, http://orcid.org/0000-0002-4173-6992

Аннотация
Показана возможность фотокаталитической инактивации грамотрицательных и грамположительных бактериальных клеток различных родов (*Pseudomonas, Micrococcus, Bacilus)* в присутствии фотокатализаторов (ФК) на основе диоксида титана, модифицированного иновалентными катионами металлов, при облучении видимым светом.
Ключевые слова:
диоксид титана, железо, вольфрам, ванадий, фотокатализ, инактивация, бактерии
Для цитирования:
Применение фотокатализаторов TiO_2-Me (Fe, W или V) в процессах инактивации бактериальной микрофлоры при облучении видимым светом / М. Л. Беликов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 259–264. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.044.

Original article

APPLICATION OF TiO_2-Me (Fe, W, or V) PHOTOCATALYSTS IN BACTERIAL MICROFLORA INACTIVATION PROCESSES UNDER VISIBLE LIGHT IRRADIATION

Maxim L. Belikov[1], Sergey A. Safaryan[2], Nadezhda V. Fokina[3], Anastasia S. Soshina[4]
[1, 2]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[3, 4]Institute of Industrial Ecology Problems—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[1]m.belikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-5585-0537
[2]s.safarian@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-0838-9909
[3]nadezdavf@yandex.ru, http://orcid.org/0000-0002-2936-5252
[4]anastasiya.soshina97@yandex.ru, http://orcid.org/0000-0002-4173-6992

Abstract
The possibility of photocatalytic inactivation of Gram-negative and Gram-positive bacterial cells of various genera (*Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Bacilus*) in the presence of photocatalysts based on titanium dioxide modified with inovalent metal cations under visible light irradiation is demonstrated.
Keywords:
titanium dioxide, iron, tungsten, vanadium, photocatalysis, inactivation, bacteria
For citation:
Application of TiO_2-Me (Fe, W, or V) photocatalysts in bacterial microflora inactivation processes under visible light irradiation / M. L. Belikov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 259–264. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.044.

Ранее при облучении видимым светом была показана высокая фотокаталитическая активность (ФКА) синтезированных фотокатализаторов на основе диоксида титана, модифицированного различными

иновалентными примесями [1–10]. При этом максимальную эффективность в процессах фотокаталитической деструкции показали образцы диоксида титана, модифицированного железом, вольфрамом или ванадием.

Цель данной работы — изучение фотокаталитической инактивации бактерий при облучении видимым светом в присутствии разработанных авторами фотокатализаторов.

В качестве ФК применялись синтезированные ранее [1; 9; 10] образцы диоксида титана, модифицированного железом, вольфрамом или ванадием. Эффективность ФК оценивали по степени ингибирования роста грамотрицательных и грамположительных бактериальных клеток (*Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas alcaliphila*, *Micrococcus luteus*, *Bacilus bevis*) при облучении бактериальной суспензии, содержащей ФК, видимым светом ($\lambda > 400$ нм). Эксперименты проводились при комнатной температуре. Навеску ФК помещали в стеклянную пробирку, содержащую 19 мл физраствора, затем вносили 1 мл бактериальной суспензии. Изменение численности бактерий после контакта с ФК и облучения светом фиксировали с помощью посева бактериальной суспензии на плотную питательную среду — мясопептонный агар в чашках Петри. Посев проводили через определенные промежутки времени. Колонии бактерий подсчитывали после инкубации при 27 °C в течение 72 ч по формуле [11]:

$$N = M \cdot P / V, \tag{1}$$

где N — численность КОЕ (колонии образующие единицы) в 1 мл исходного инокулята; P — разведение, из которого сделан высев; $P = 10n$, где 10 — коэффициент разведения, n — порядковый номер разведения; M — среднее количество КОЕ, выросших на чашке Петри, в разведении P; V — объем инокулята, взятого для посева в чашку Петри из разведения P.

Антибактериальную активность (АА) ФК рассчитывали по формуле [12]:

$$AA = \log(N_0/N_1), \tag{2}$$

где AA — антибактериальная активность; N_0 — исходная численность бактериальных клеток (КОЕ/мл); N_1 — численность бактериальных клеток (КОЕ/мл) после контакта с ФК.

Образцами сравнения служили: TiO_2 аналогичного с модифицированными образцами TiO_2 генезиса и промышленный TiO_2 фирмы Degussa (P25), предложенный ранее в качестве стандарта сравнения [13]. Маркировка образцов модифицированного диоксида титана, например 600-V-5, содержит данные о температуре термообработки (600 °C), модифицирующем металле (V) и его содержании в продукте (5 мас. %).

В таблице 1 показано изменение численности грамотрицательных бактерий *Pseudomonas fluorescens* при облучении искусственным светом (степень освещенности (E) 4 300 лк) в присутствии W-модифицированных ФК.

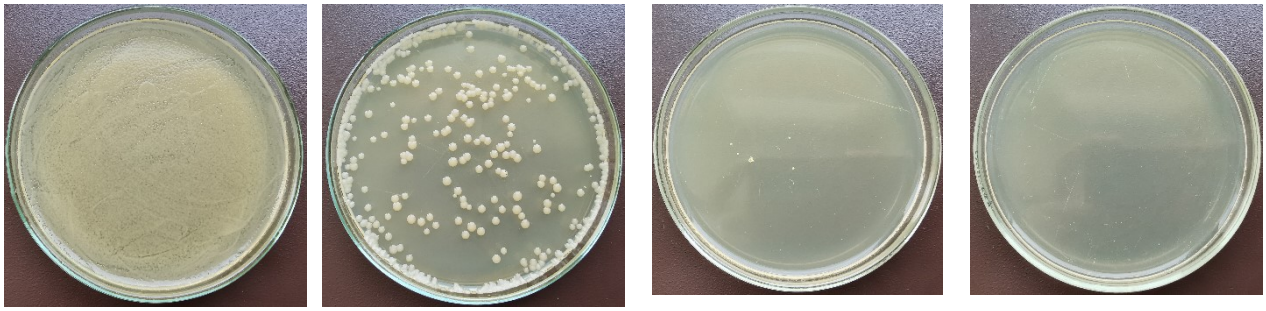
Таблица 1

Изменение численности бактерий (*Pseudomonas fluorescens*)
в присутствии ФК (10 мг/мл) в зависимости от времени облучения

Образец	N, $\times 10^7$ кл/мл	
	Исходная	Через 24 ч
Контроль	6,3	361
P25	2,1	132
TiO_2	1,5	130
600-W-5	1,8	102
600-W-20	1,4	0
600-W-30	1,2	0,4

Видно, что применение образцов 600-W-20 и 600-W-30 приводит к полному ингибированию и деструкции бактерий в отличие от образцов P25 и TiO_2.

Изучение кинетики фотокаталитической инактивации бактерий в присутствии ФК 600-W-20 при облучении естественным светом (E = 14 500 лк), показало, что в первые 45 мин N снижается на 5 порядков, а через 120 мин бактерий не обнаруживается (рис. 1) [14].



5 мин $1{,}3 \times 10^6$ кл/мл | 20 мин $1{,}7 \times 10^3$ кл/мл | 45 мин 50 кл/мл | 120 мин 0 кл/мл

Рис. 1. Изображения колоний *Pseudomonas fluorescens* на чашке с агаром после облучения в присутствии ФК 600-W-20 (10 мг/мл). Исходная численность бактерий $2{,}0 \times 10^6$ кл/мл

Применение Fe-модифицированных ФК также приводит к существенному снижению численности бактерий. Так, в присутствии образца 600-Fe-5 при облучении искусственным светом (E = 4 300 лк) в течение 4 ч N снижается в два раза (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость численности бактерий (*Pseudomonas alcaliphila*) от времени облучения и ФК (2 мг/мл)

Образец	N, $\times 10^6$ кл/мл		
	Исходная	Через 2 ч	Через 4 ч
600-W-10	250	61	3
600-Fe-5	84	48	42

АА образцов существенно зависит от степени освещенности. На рис. 2 на примере образца ФК 600-W-20 показана зависимость *АА* от степени освещенности.

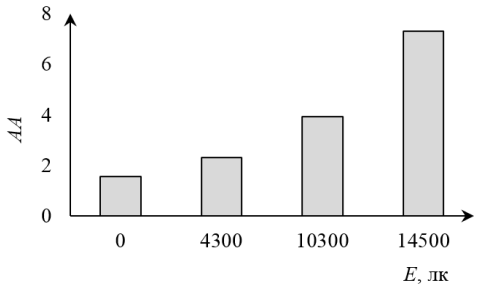


Рис. 2. Зависимость *АА* ФК (10 мг/мл) от E. Время облучения 3 ч

Видно, что при увеличении E от 0 до 14 500 лк *АА* увеличивается в 7 раз. Таким образом, чем выше степень освещенности бактериальной суспензии в присутствии ФК, тем выше степень инактивации и деструкции бактерий. Наличие *АА* при нулевом освещении связано с предварительной фотоактивацией ФК в процессе синтеза и хранения, что наблюдалось и в других работах [15; 16].

V-модифицированые ФК, так же как и вышеприведенные образцы, эффективны в процессах фотокаталитической инактивации грамотрицательных бактерий. Из табл. 3 видно, что при искусственном освещении в присутствии ФК (2 мг/мл) *N* существенно снижается (>50 %) уже в первые 3 ч облучения, а через 24 ч *N* стремится к нулю.

Таблица 3

Изменение численности бактерий *Pseudomonas fluorescens* в зависимости от времени облучения в присутствии ФК (2 мг/мл), *E* = 2 800 лк

Образец	*N*, ×105 кл/мл			
	Исходная	3 ч	6 ч	24 ч
600-TiO_2	1,6 ± 0,27	0,62 ± 0,2	0,68 ± 0,09	0,41 ± 0,02
600-V-2,5	1,6 ± 0,27	1,02 ± 0,19	0,45 ± 0,13	0,26 ± 0,001
600-V-5	1,6 ± 0,27	0,29 ± 0,09	0,31 ± 0,02	0,001 ± 0,0001
600-V-20	1,6 ± 0,27	0,75 ± 0,09	0,22 ± 0,02	0,00007 ± 0,000003

Исследования *АА* ФК по отношению к грамположительным бактериям, в том числе спорообразующим, также показали их высокую эффективность. В табл. 4 показано изменение *N* бактерий *Micrococcus luteus* и *Bacillus brevis* при облучении (*E* = 14 000–43 000 лк) в присутствии различных ФК.

Таблица 4

Изменение численности грамположительных бактерий (*Micrococcus luteus*, *Bacillus brevis*) в зависимости от времени облучения в присутствии ФК (2 мг/мл)

Образец	*Micrococcus luteus, N*, ×10^5 кл/мл, *E* = 14 000 лк			
	Исходная	Через 3 ч	Через 6 ч	Через 24 ч
600-W-10	7 ± 2	2,85 ± 0,15	2,55 ± 0,35	0,04 ± 0,01
600-W-20	7 ± 2	1,05 ± 0,05	0,42 ± 0,02	0,007 ± 0,002
	Bacillus brevis, N, ×10^4 кл/мл, *E* = 43 000 лк			
600-W-10	10,5 ± 1,5	0,45 ± 0,05	0,4 ± 0,1	0,05 ± 0,01
600-W-20	10,5 ± 1,5	1,15 ± 0,15	0,65 ± 0,35	0,13 ± 0,01
600-V-2,5	0,7 ± 0,28	0,54 ± 0,25	0,5 ± 0,19	0,28 ± 0,02
600-V-5	0,7 ± 0,28	0,68 ± 0,1	0,6 ± 0,25	0,23 ± 0,027
600-V-20	0,7 ± 0,28	0,67 ± 0,18	0,5 ± 0,1	0,45 ± 0,09

Из таблицы 4 видно, что инактивация грамположительных бактерий при облучении видимым светом в присутствии разработанных нами ФК довольно эффективна, хотя и в меньшей степени, чем при инактивации грамотрицательных бактерий, что связано с более сложной клеточной стенкой грамположительных и спорообразующих бактерий, что, в свою очередь, определяет их жизнеспособность и устойчивость к внешним факторам. Тем не менее численность *Micrococcus luteus* в процессе фотокаталитической инактивации снизилась более чем на 99 %, а численность *Bacillus brevi* — на 96–99,5 %.

Увеличение времени контакта, количества ФК и/или степени освещенности во всех вышеописанных случаях приводит к полной инактивации и гибели бактерий.

Выводы

Изучена фотокаталитическая инактивация грамотрицательных (*Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas alcaliphila*) и грамположительных (*Micrococcus luteus*, *Bacillus brevis)* бактерий в присутствии различных ФК при облучении видимым светом.

Показано, что примененные ФК позволяют эффективно инактивировать различную бактериальную микрофлору при облучении видимым светом. При этом степень инактивации и деструкции бактерий, зависящая от вида бактерии, применяемого ФК и его количества, времени контакта и степени освещенности, составляет 95–100 %.

Наиболее эффективными образцами являются ФК с маркировкой 600-W-20, 600-W-10, 600-V-5, 600-V-20.

Список источников

1. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Структура и морфология диоксида титана, модифицированного железом // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 11. С. 1323–1332.
2. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Калинников В. Т. Фотокаталитическая активность мезопористых нанокомпозитов TiO_2-Al_2O_3 // Доклады Академии наук. 2012. Т. 447, № 5. С. 523–525.
3. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Калинников В. Т., Беликов М. Л. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана // Доклады Академии наук. 2012. Т. 443, № 2. С. 195–197.
4. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Фотокаталитические композиты на основе TiO_2 и Nb_2O_5 // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 4. С. 395–403.
5. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Синтез и физико-химические свойства фотокаталитических оксидных композитов на основе титана (IV) и кобальта (II) // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 2. С. 187–196.
6. Седнева Т. А., Беликов М. Л., Локшин Э. П. Синтез и фотокаталитические свойства наноматериалов на основе оксидов титана (IV) и церия (IV) // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 10. С. 1081–1090.
7. Седнева Т. А., Беликов М. Л., Локшин Э. П. Синтез и фотокаталитические свойства наноматериалов на основе титана (IV) и цинка (II) // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 12. С. 1343–1352.
8. Беликов М. Л., Седнева Т. А., Локшин Э. П. Синтез, свойства и фотокаталитическая активность в видимом свете нестехиометрических оксидных композитов на основе диоксида титана // Неорганические материалы. 2020. Т. 56, № 6. С. 762–773.
9. Беликов М. Л., Седнева Т. А., Локшин Э. П. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного вольфрамом // Неорганические материалы. 2021. Т. 47, № 2. С. 154–162.
10. Беликов М. Л., Сафарян С. А. Синтез и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного ванадием // Неорганические материалы. 2025. Т. 61, № 7–8. С. 411–423.
11. Аристовская В. В., Владимирская М. Е., Голлербах М. М. Большой практикум по микробиологии: Учебное пособие. М.: Высшая школа. 1962. 491 с.
12. Caballero L., Whitehead K. A., Allen N. S., Verran J. Inactivation of Escherichia coli on immobilized TiO_2 using fluorescent light // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2009. Vol. 202, No. 2–3. P. 92–98.
13. Matthews R. W., McEvoy S. R. Destruction of Phenol in Water with Sun, Sand, and Photocatalysis // Solar Energy. 1992. Vol. 49. P. 507–513.
14. Беликов М. Л., Фокина Н. В., Редькина В. В., Сафарян С. А. Фотокаталитическая инактивация бактерий в присутствии диоксида титана, модифицированного вольфрамом, при облучении видимым светом // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63, № 4. С. 433–445.
15. Popov A. L., Zholobak N. M., Balko O. I., Balko O. B., Shcherbakov A. B., Popova N. R., Ivanova O. S., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Photo-induced toxicity of tungsten oxide photochromic nanoparticles // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 2017. Vol. 178. P. 395–403.
16. Verdier T., Coutand M., Bertron A., Roques C. Antibacterial Activity of TiO_2 Photocatalyst Alone or in Coatings on *E. coli*: The Influence of Methodological Aspects // Coatings. 2014. Vol. 4, No. 3. P. 670–686.

References

1. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Struktura i morfologiya poroshkov dioksida titana, modificirovannogo zhelezom [Structure and morphology of iron-modified titanium dioxide powders]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2011, Vol. 47, No. 11, pp. 1323–1332. (In Russ.).
2. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Kalinnikov V. T. Fotokataliticheskaya aktivnost' mezoporistyh nanokompozitov TiO_2-Al_2O_3 [Photocatalytic activity of mesoporous TiO_2-Al_2O_3 nanocomposites]. *Doklady Akademii nauk* [Papers of the Academy of Sciences], 2012, Vol. 447, No. 5, pp. 523–525. (In Russ.).
3. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Kalinnikov V. T., Belikov M. L. Fotokataliticheskaya aktivnost' modificirovannogo vol'framom dioksida titana [Photocatalytic activity of tungsten-modified titanium dioxide]. *Doklady Akademii nauk* [Papers of the Academy of Sciences], 2012, Vol. 443, No. 2, pp. 195–197. (In Russ.).
4. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Fotokataliticheskie kompozity na osnove TiO_2 i Nb_2O_5 [Photocatalytic composites based on TiO_2 and Nb_2O_5]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2013, Vol. 49, No. 4, pp. 395–403. (In Russ.).

5. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Sintez i fiziko-khimicheskie svojstva fotokataliticheskih oksidnyh kompozitov na osnove titana(IV) i kobal'ta(II) [Synthesis and physicochemical properties of photocatalytic oxide composites based on titanium(IV) and cobalt(II)]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, Vol. 52, No. 2, pp. 187–196. (In Russ.).
6. Sedneva T. A., Belikov M. L., Lokshin E. P. Sintez i fotokataliticheskie svojstva nanomaterialov na osnove oksidov titana (IV) i ceriya (IV) [Synthesis and photocatalytic properties of nanomaterials based on titanium (IV) and cerium (IV) oxides]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, Vol. 52, No. 10, pp. 1081–1090. (In Russ.).
7. Sedneva T. A., Belikov M. L., Lokshin E. P. Sintez i fotokataliticheskie svojstva nanomaterialov na osnove titana (IV) i cinka (II) [Synthesis and photocatalytic properties of nanomaterials based on titanium (IV) and zinc (II)]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, Vol. 52, No. 12, pp. 1343–1352. (In Russ.).
8. Belikov M. L., Sedneva T. A., Lokshin E. P. Sintez, svojstva i fotokataliticheskaya aktivnost' v vidimom svete nestekhiometricheskih oksidnyh kompozitov na osnove dioksida titana [Synthesis, properties and photocatalytic activity in visible light of non-stoichiometric oxide composites based on titanium dioxide]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2020, Vol. 56, No. 6, pp. 762–773. (In Russ.).
9. Belikov M. L., Sedneva T. A., Lokshin E. P. Adsorbcionnye i fotokataliticheskie svojstva dioksida titana, modificirovannogo vol'framom [Adsorptive and photocatalytic properties of titanium dioxide modified with tungsten]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2021, Vol. 47, No. 2, pp. 154–162. (In Russ.).
10. Belikov M. L., Safaryan S. A. Sintez i fotokataliticheskie svojstva dioksida titana, modificirovannogo vanadiem [Synthesis and photocatalytic properties of vanadium-modified titanium dioxide]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2025, Vol. 61, No. 7–8, pp. 411–423. (In Russ.).
11. Aristovskaya V. V., Vladimirskaya M. E., Gollerbakh M. M. *Bol'shoy praktikum po mikrobiologii: Uchebnoe posobie* [A Large Practical Course in Microbiology: A Textbook]. Moscow, Vysshaya shkola, 1962, 491 p. (In Russ.).
12. Caballero L., Whitehead K. A., Allen N. S., Verran J. Inactivation of Escherichia coli on immobilized TiO_2 using fluorescent light. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*., 2009, Vol. 202, No. 2–3, pp. 92–98.
13. Matthews R. W., McEvoy S. R. Destruction of Phenol in Water with Sun, Sand, and Photocatalysis. *Solar Energy*, 1992, Vol. 49, pp. 507–513.
14. Belikov M. L., Fokina N. V., Redkina V. V., Safaryan S. A. Fotokataliticheskaya inaktivaciya bakteriy v prisutstvii dioksida titana, modificirovannogo vol'framom, pri obluchenii vidimym svetom [Photocatalytic inactivation of bacteria in the presence of tungsten-modified titania under visible light irradiation]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and Catalysis], 2022, Vol. 63, No. 4, pp. 433–445. (In Russ.).
15. Popov A. L., Zholobak N. M., Balko O. I., Balko O. B., Shcherbakov A. B., Popova N. R., Ivanova O. S., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Photo-induced toxicity of tungsten oxide photochromic nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol*., 2017, Vol. 178, pp. 395–403.
16. Verdier T., Coutand M., Bertron A., Roques C. Antibacterial Activity of TiO_2 Photocatalyst Alone or in Coatings on *E. coli*: The Influence of Methodological Aspects. *Coatings*, 2014, Vol. 4, No. 3, pp. 670–686.

Информация об авторах

М. Л. Беликов — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
С. А. Сафарян — аспирант, инженер-исследователь;
Н. В. Фокина — кандидат технических наук, заведующий лабораторией;
А. С. Сошина — аспирант, инженер.

Information about the authors

M. L. Belikov — PhD (Engineering), Senior Researcher;
S. A. Safaryan — Graduate Student, Research Engineer;
N. V. Fokina — PhD (Engineering), Head of laboratory;
A. S. Soshina — Graduate Student, Engineer.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 22.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 265–269.
Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 265–269.

Научная статья
УДК 574.51
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.045

ВЛИЯНИЕ АНТРОПОГЕННЫХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРУ БАКТЕРИОПЛАНКТОНА ОТДЕЛЬНЫХ УЧАСТКОВ ВОДОЕМОВ АПАТИТО-КИРОВСКОГО РАЙОНА ЛЕТОМ 2024 ГОДА

Андрей Михайлович Палатников[1], Елена Викторовна Макаревич[2], Надежда Викторовна Фокина[3]
[1, 2]Медико-биологический институт Мурманского арктического университета, Мурманск, Россия
[3]Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]palatnikov.am@yandex.ru, https://orcid.org/0009-0007-6301-4193
[2]makarevich@mauniver.ru, https://orcid.org/0000-0003-1987-275X
[3]nadezdavf@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-2936-5252

Аннотация

Приведены результаты исследования влияния факторов антропогенной деятельности на структурные характеристики бактериопланктона отдельных участков водоемов Апатито-Кировского района (озёр Малый Вудъявр, Имандра, Большой Вудъявр). Общая численность бактериопланктона в Малом Вудъявре составила 7,93 × 10^4 кл/мл, в Имандре — 70,15 × 10^4 кл/мл, в Большом Вудъявре — 192,7 × 10^4 кл/мл. Наибольшее количество клеток мезофильных евтрофных бактерий и углеводородокисляющих бактерий обнаружено в оз. Большой Вудъявр.

Ключевые слова:

бактериопланктон, внутренние водоемы Арктической зоны, антропогенные факторы

Для цитирования:

Палатников А. М., Макаревич Е. В., Фокина Н. В. Влияние антропогенных факторов на структуру бактериопланктона отдельных участков водоемов Апатито-Кировского района летом 2024 года // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 265–269. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.045.

Original article

THE INFLUENCE OF ANTHROPOGENIC FACTORS ON THE STRUCTURE OF BACTERIOPLANKTON IN INDIVIDUAL SECTIONS OF RESERVOIRS IN THE APATITY-KIROVSK REGION IN THE SUMMER OF 2024

Andrey M. Palatnikov[1], Elena V. Makarevich[2], Nadezhda V. Fokina[3]
[1, 2]Medical and Biological Institute of Murmansk Arctic University, Murmansk, Russia
[3]Institute of Industrial Ecology Problems—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[1]palatnikov.am@yandex.ru, https://orcid.org/0009-0007-6301-4193
[2]makarevich@mauniver.ru, https://orcid.org/0000-0003-1987-275X
[3]nadezdavf@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-2936-5252

Abstract

The results of a study of the influence of anthropogenic factors on the structural characteristics of bacterioplankton in individual sections of reservoirs in the Apatity-Kirovsk region (Lake Maly Vudyavr, Lake Imandra, Lake Bolshoy Vudyavr) are presented. The total number of bacterioplankton in the Maly Vudyavr was 7.93 × 10^4 cells/ml, in the Imandra—70.15 × 10^4 cells/ml, in the Bolshoy Vudyavr—192.7 × 10^4 cells/ml. The largest number of cells of mesophilic eutrophic bacteria and hydrocarbon-oxidizing bacteria were found in Bolshoy Vudyavr Lake.

Keywords:

bacterioplankton, inland waters of the Arctic zone, anthropogenic factors

For citation:

Palatnikov A. M., Makarevich E. V., Fokina N. V. Influence of anthropogenic factors on the structure of bacterioplankton in individual sections of reservoirs in the Apatity-Kirovsk region in the summer of 2024 // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 265–269. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.045.

Введение

В течение последних лет наблюдается планомерное развитие различных отраслей экономики Мурманской области, в том числе и промышленной. Это ведет к усилению воздействия антропогенной деятельности на природные экосистемы Кольского Севера, в особенности на внутренние водоемы. Климатические особенности Арктики придают особую специфику ее гидроэкосистемам, делая их высокочувствительными к различным колебаниям условий окружающей среды [1]. Воздействие антропогенных факторов в условиях климата арктической зоны может привести к значительным изменениям в структуре гидроэкосистем и угнетению процессов самоочищения. Одним из основных компонентов биоты водоемов является гетеротрофный бактериопланктон, осуществляющий деструкцию органических соединений и возвращение биогенных элементов в круговорот веществ. Гетеротрофный бактериопланктон выступал в роли объекта исследования в различных научных работах [2–6].

Целью проведенного исследования была оценка влияния антропогенных факторов на структуру бактериопланктона отдельных участков озёр Имандра и Большой Вудъявр Апатито-Кировского района в летний период 2024 г. в сравнении с показателями оз. Малый Вудъявр, выбранного в качестве фонового объекта.

Материалы и методы

Для получения образцов были выбраны отдельные участки водоемов Апатито-Кировского района: оз. Имандра, оз. Большой Вудъявр и оз. Малый Вудъявр, выступающий в роли фонового объекта, слабо подверженного антропогенному влиянию. Исследуемый участок оз. Имандра также был расположен вдали от городской среды. Озеро Большой Вудъявр отличалось поступлением в него хозяйственно-бытовых и промышленных стоков от г. Кировска и прилегающих промышленных территорий.

Пробы были отобраны с поверхностного слоя воды (0,5 м) в соответствии с ГОСТ 31942-2012 (ISO 19458:2006) в летний период 2024 г. В момент отбора было произведено измерение температуры непосредственно воды поверхностного слоя и окружающего воздуха, а также водородного показателя среды.

Исследуемые группы бактерий были условно разделены на основные — олиготрофные бактерии (ОБ) и евтрофные бактерии (ЕБ) — и функциональные группы: углеводородокисляющие бактерии (УБ), бактерии, способные использовать неорганический фосфор (НФБ) или органический фосфор (ОФБ) для получения энергии.

Численность бактериальных групп определяли методом предельных разведений на жидких питательных средах ММС [7] с добавлением селективных факторов: дизельного топлива в концентрации 1 % от объема среды для углеводородокисляющих бактерий, лецитина 5 г/л для ОФБ, K_2HPO_4 1 г/л и KH_2PO_4 0,5 г/л для НФБ. Для определения олиготрофных бактерий использовали среду ММС без добавления селективного фактора, а для евтрофных бактерий использовали мясопептонный бульон (МПБ). Инкубация посевов осуществлялась при 10 °С в течение двух месяцев, так как аборигенная микробиота водоемов Арктики представлена психрофильно-олиготрофными формами.

Численность сапротрофных бактерий определяли на среде МПБ при температуре инкубирования 37 °С по истечении семи суток. Микроорганизмы аллохтонного происхождения являются индикаторами антропогенного загрязнения, в том числе фекального. Нередко представители данной группы относятся к микробиоте организма человека и животных [8]. Потенциально они могут являться условно-патогенными и патогенными бактериями, опасными для человека.

Общее число бактерий (ОЧБ) было определено методом прямого счета при помощи микроскопа Olympus (West Germany) при общем увеличении ×1000 с подсчетом на 30 полях зрения. Пробу, окрашенную акридиновым оранжевым, фильтровали через фильтры Nucleopore с диаметром пор 0,2 мкм [9; 10].

Чтобы получить более наглядное и точное представление о бактериопланктоне, применили модифицированный коэффициент Разумова [7] — процентное соотношение численности определенной физиологической группы бактерий к общей численности бактериопланктона. Это дало возможность рассчитать относительную численность основных и функциональных групп бактериопланктона

в процентах для каждого изученного водоема. Относительные величины зачастую более информативны, чем абсолютные значения, полученные непосредственно в эксперименте, и дают возможность более точно охарактеризовать бактериопланктон посредством анализа его структуры.

Результаты

Во время взятия образцов, температура воздуха и воды составляли: для Малого Вудъявра 20,0 и 6,0 °С, для Имандры — 15,0 и 7,0 °С и для Большого Вудъявра — 17,0 и 9,0 °С соответственно. Кислотность воды в оз. Имандра была нейтральной (pH 7,392) и близка к показателям контрольного объекта (pH 7,570), в то время как в Большом Вудъявре зафиксирована щелочная среда (pH 10,380).

Общая численность бактериопланктона в точке отбора оз. Большой Вудъявр составила 192,7 × 10^4 кл/мл, оз. Имандра — 70,15 × 10^4 кл/мл, а в оз. Малый Вудъявр — 7,93 × 10^4 кл/мл. Относительно данного показателя в соответствии с ГОСТ 17.1.3.07-82 вода фонового оз. Малый Вудъявр отнесена к очень чистому классу качества вод (I), оз. Имандра — чистому (II), а оз. Большой Вудъявр — умеренно загрязненному (III). Вода исследуемых участков озёр Имандра и Малый Вудъявр имеет олигосапробный статус, а оз. Большой Вудъявр — бетамезосапробный.

Наибольшее количество сапротрофных бактерий зафиксировано в пробе воды оз. Большой Вудъявр (таблица). Бактерии, использующие минеральный фосфор, по абсолютной и относительной численности преобладали над бактериями, использующими органический фосфор. В структуре бактериальных сообществ воды оз. Большой Вудъявр преобладали углеводородокисляющие бактерии (см. табл.).

Количественные показатели структуры бактериопланктона
исследуемых участков выбранных водоемов

Показатель	Малый Вудъявр		Имандра		Большой Вудъявр	
	Численность группы, кл/мл	Доля от ОЧБ, %	Численность группы, кл/мл	Доля от ОЧБ, %	Численность группы, кл/мл	Доля от ОЧБ, %
Сапротрофные бактерии	25	—	25	—	450	—
Евтрофные бактерии	2 500	3,15	25 000	3,56	950	0,05
Олиготрофные бактерии	2 000	2,52	9500	1,35	45	0,002
Бактерии, аккумулирующие неорганический фосфор	450	0,57	450	0,01	750	0,04
Бактерии, аккумулирующие органический фосфор	9	0,01	45	0,01	450	0,02
Углеводородокисляющие бактерии	20	0,03	150	0,02	4500	0,23

Для оценки степени самоочищения водоемов использовали коэффициент самоочищения (K_c) [3; 11; 12], модифицированный в рамках данной работы с учетом региональных особенностей, формула 1:

$$K_c = \frac{N_{10}}{N_{37}}, \quad (1)$$

где N_{10} — количество бактерий, выросших при температуре инкубации 10 °С; N_{37} — количество бактерий, выросших при температуре инкубации 37 °С.

Как видно из таблицы, численность аборигенной психрофильной евтрофной микробиоты значительно преобладает над численностью сапротрофных бактерий. Малая численность сапротрофов связана с их преимущественно аллохтонным происхождением, что выражено в их неприспособленности к бедной питательными веществами водной среде в условиях низких температур.

Значительное расхождение в численности мезофильных и психрофильных евтрофных бактерий стало следствием широкого диапазона коэффициентов самоочищения (K_c) у исследуемых водоемов.

Наибольшее значение коэффициента принадлежит оз. Имандра (1 000), что на порядок больше значений в фоновом объекте — оз. Малый Вудъявр (100). Высокие значения коэффициента

свидетельствуют о высокой степени самоочищения данных водоемов. По сравнению с вышеуказанными гидроэкосистемами, оз. Большой Вудъявр выделяется очень малым значением K_c (2,1), что указывает на низкую степень самоочищения.

Аномальное расхождение значений коэффициента может быть обусловлено применением иных методик учета численности бактерий с использованием жидких питательных сред по методу предельных разведений вместо плотных питательных сред для нахождения общего микробного числа (ОМЧ), а также специфическими условиями инкубирования.

Выводы

Таким образом, вода в озерах Имандра и Малый Вудъявр характеризуется как олигосапробная и отнесена к II и I классам качества вод соответственно. В то же время оз. Большой Вудъявр демонстрирует бетамезосапробный статус и соответствие III классу качества по общей численности бактериопланктона. Бактериальное сообщество исследуемого участка поверхностного слоя воды Большого Вудъявра продемонстрировало наименьший коэффициент самоочищения и наибольшую численность углеводородокисляющих бактерий по сравнению с остальными водоемами. Структура бактериопланктона в точке отбора оз. Имандра во многом подобна соответствующим показателям оз. Малый Вудъявр и характеризуется высокой численностью евтрофных и олиготрофных бактерий и малой численностью бактерий функциональных групп.

Список источников

1. Методы экологических исследований водоемов Арктики: научное издание / С. С. Сандимиров [и др.]. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2019. 180 с.
2. Алиева Ф. З. Пространственно-временные характеристики распределения бактериопланктона в верхней части гидрокомплекса Тактакорпю // Вода: химия и экология. 2023. № 1. С. 8–12.
3. Современное состояние бактериопланктона оз. Ильмень / Л. Л. Капустина [и др.] // Труды ВНИРО. 2023. Т. 193. С. 140–151.
4. Распределение, размерно-морфологическая структура и продукция гетеротрофного бактериопланктона Горьковского водохранилища / Е. В. Кузнецова [и др.] // Биология внутренних вод. 2023. № 1. С. 7–19.
5. Митрукова Г. Г., Капустина Л. Л., Курашов Е. А. Динамика состояния бактериопланктона Щучьего залива Ладожского озера после закрытия Приозерского ЦБК // Вода и экология: проблемы и решения. 2021. Вып. 3 (87). С. 66–74.
6. Гетеротрофный бактериопланктон эстуария Оби в вегетационный сезон: пространственная и временная изменчивость / Н. Д. Романова [и др.] // Океанология. 2022. Т. 62, № 3. С. 428–438.
7. Ильинский В. В., Мошарова И. В., Корсак М. Н. Экологический мониторинг водных экосистем на основе нового микробиологического метода // Безопасность в техносфере. 2016. Вып. 5 (4). С. 23–29.
8. Богданова О. Ю. Распределение гетеротрофного бактериопланктона водных экосистем Кольского Севера. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2017. 72 с.
9. Рылькова О. А., Поликарпов И. Г., Сабурова М. А. Оценка сопоставимости двух методов количественного учета морского гетеротрофного бактериопланктона // Экология моря. 2003. Т. 64. С. 109–115.
10. Francisco D. E., Mah R. A., Rabin A. C. Acridine orange-epifluorescence technique for counting bacteria in natural waters // Transactions of the American Microscopical Society. 1973. P. 416–421.
11. Перетрухина А. Т., Блинова Е. И. Бактериальное самоочищение озер г. Мурманска // Международный журнал экспериментального образования. 2011. № 6. С. 12.
12. Разработка методологии микробиологического мониторинга водных экосистем бассейна Кольского залива / А. Т. Перетрухина [и др.] // Фундаментальные исследования. 2011. № 1. С. 22–28.

References

1. Sandimirov S. S., Kudrjavceva L. P., Dauval'ter V. A., Denisov D. B., Kosova A. L., Cherepanov A. A., Vandysh O. I., Val'kova S. A., Terent'eva P. M., Koroljova I. M., Zubova E. M., Kashulin N. A. *Metody ekologicheskih issledovanij vodoemov Arktiki* [Methods of ecological research of Arctic reservoirs]. Murmansk, MSTU Publishing House, 2019. 180 p. (In Russ.).
2. Alieva F. Z. Prostranstvenno-vremennye harakteristiki raspredelenija bakterioplanktona v verhnej chasti gidrokompleksa Taktakorpju [Spatial and temporal characteristics of the distribution of bacterioplankton in the upper part of the Taktakorpyu hydrocomplex]. *Voda: himija i jekologija* [Water: chemistry and ecology], 2023, No. 1, pp. 8–12. (In Russ.).

3. Kapustina L. L., Bystrova A. A., Prishhepa A. S., Solov'eva E. M. Sovremennoe sostojanie bakterioplanktona oz. Il'men' [The current state of bacterioplankton in the lake Ilmen]. *Trudy VNIRO* [Proceedings of VNIRO], 2023, Vol. 193, pp. 140–151. (In Russ.).
4. Kuznecova E. V., Kosolapov D. B., Mikrjakova I. S., Kosolapova N. G., Maslennikova T. S., Skopina M. Ju. Raspredelenie, razmerno-morfologicheskaja struktura i produkcija geterotrofnogo bakterioplanktona Gor'kovskogo vodohranilishha [Distribution, size and morphological structure and production of heterotrophic bacterioplankton of the Gorky reservoir]. *Biologija vnutrennih vod* [Biology of inland waters], 2023, No. 1, pp. 7–19. (In Russ.).
5. Mitrukova G. G., Kapustina L. L., Kurashov E. A. Dinamika sostojanija bakterioplanktona Shchuch'ego zaliva Ladozhskogo ozera posle zakrytija Priozerskogo CBK [Dynamics of the bacterioplankton state of the Shchuchy Bay of Lake Ladoga after the closure of Priozersky CBC]. *Voda i jekologija: problemy i reshenija* [Water and ecology: problems and solutions], 2021, Vol. 3(87), pp. 66–74. (In Russ.).
6. Romanova N. D., Boltenkova M. A., Poluhin A. A., Bezzubova E. M., Shhuka S. A. Geterotrofnyj bakterioplankton estuarija Obi v vegetacionnyj sezon: prostranstvennaja i vremennaja izmenchivost' [Heterotrophic bacterioplankton of the Ob estuary during the growing season: spatial and temporal variability]. *Okeanologija* [Oceanology], 2022, Vol. 62, No. 3, pp. 428–438. (In Russ.).
7. Il'inskij V. V., Mosharova I. V., Korsak M. N. Ekologicheskij monitoring vodnyh jekosistem na osnove novogo mikrobiologicheskogo metoda [Ecological monitoring of aquatic ecosystems based on a new microbiological method]. *Bezopasnost' v tehnosfere* [Safety in the technosphere], 2016, Vol. 5 (4), pp. 23–29. (In Russ.).
8. Bogdanova O. Ju. *Raspredelenie geterotrofnogo bakterioplanktona vodnyh ekosistem Kol'skogo Severa* [Distribution of heterotrophic bacterioplankton in aquatic ecosystems of the Kola North]. Murmansk, MSTU Publishing House, 2017, 72 p. (In Russ.).
9. Ryl'kova O. A., Polikarpov I. G., Saburova M. A. Ocenka sopostavimosti dvuh metodov kolichestvennogo ucheta morskogo geterotrofnogo bakterioplanktona [Assessment of comparability of two methods of quantitative accounting of marine heterotrophic bacterioplankton]. *Ekologija morja* [Ecology of the sea], 2003, Vol. 64, pp. 109–115. (In Russ.).
10. Francisco D. E., Mah R. A., Rabin A. C. Acridine orange-epifluorescence technique for counting bacteria in natural waters. *Transactions of the American Microscopic Society*, 1973, pp. 416–421.
11. Peretruhina A. T., Blinova E. I. Bakterial'noe samoochishhenie ozer g. Murmanska [Bacterial self-purification of Murmansk lakes]. *Mezhdunarodnyj zhurnal eksperimental'nogo obrazovanija* [International Journal of Experimental Education], 2011, No. 6, p. 12. (In Russ.).
12. Peretruhina A. T., Bogdanova O.J u., Makarevich E. V., Mishhenko E. S., Novikova A. N. Razrabotka metodologii mikrobiologicheskogo monitoringa vodnyh ekosistem bassejna Kol'skogo zaliva [Development of a methodology for microbiological monitoring of aquatic ecosystems in the Kola Bay basin]. *Fundamental'nye issledovanija* [Fundamental Research], 2011, No. 1, pp. 22–28. (In Russ.).

Информация об авторах

А. М. Палатников — бакалавр;
Е. В. Макаревич — кандидат биологических наук, доцент, заведующая кафедрой;
Н. В. Фокина — кандидат технических наук, заведующая лабораторией.

Information about the authors

A. M. Palatnikov — Bachelor;
E. V. Makarevich — PhD (Biology), Associate Professor, Laboratory Head;
N. V. Fokina — PhD (Engineering), Laboratory Head.

Статья поступила в редакцию 18.08.2025; одобрена после рецензирования 08.09.2025; принята к публикации 22.09.2025.
The article was submitted 18.08.2025; approved after reviewing 08.09.2025; accepted for publication 22.09.2025.

Научная статья
УДК 541.35 543.062, 543.064, 543.061, 546.06, 54.062
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.046

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОЧАСТИЦ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ МОСКВЫ И МУРМАНСКА

Андрей Игоревич Новиков[1], Анна Александровна Широкая[2], Марина Вячеславовна Слуковская[3], Анна Андрияновна Ветрова[4], Олеся Ивановна Сазонова[5], Ольга Владимировна Гавричкова[6]
[1, 2]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[3]Центр наноматериаловедения Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[4, 5]Федеральный исследовательский центр «Пущинский научный центр биологических исследований Российской академии наук», Пущино, Россия
[6]Институт исследований наземных экосистем, Национальный исследовательский совет, Порано, Италия
[1]a.novikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-2765-8251
[2]a.shirokaia@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-1325-2499
[3]slukovskaya.mv@gmail.com, http://orcid.org/0000-0002-5406-5569
[4]phdvetrova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9090-3478
[5]sazonova_oi@rambler.ru, https://orcid.org/0000-0002-2767-2312
[6]olga.gavrichkova@cnr.it, https://orcid.org/0000-0003-1818-4912

Аннотация

Получена база данных концентраций химических элементов в образцах, отобранных в Москве и Мурманске в трех различных зонах: транспортной, селитебной и рекреационной. Сравнение концентраций элементов по классам опасности в образцах, отобранных весной, летом и осенью, позволило установить, что транспортная зона была основным источником загрязняющих веществ в обоих городах. Подъем дорожной пыли, вероятно, является доминирующим фактором, формирующим химический состав аэрозольной пыли.

Ключевые слова:

элементный анализ, масс-спектрометрия, индуктивно-связанная плазма, потенциально токсичные элементы, транспортная, селитебная, рекреационная

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2025-0059, государственное задание № FMRM-2022-0014.

Для цитирования:

Элементный анализ микрочастиц городской среды Москвы и Мурманска / А. И. Новиков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 270–275. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.046.

Original article

ELEMENTAL ANALYSIS OF MICROPARTICLES IN THE URBAN ENVIRONMENT OF MOSCOW AND MURMANSK

Andrey I. Novikov[1], Anna A. Shirokaya[2], Marina V. Slukovskaya[3], Anna A. Vetrova[4], Olesya I. Sazonova[5], Olga V. Gavrichkova[6]
[1, 2]Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences"Apatity, Russia
[3]Center for Nanomaterials Science, Kola Science Center, Apatity, Russia
[4, 5]The Federal Research Center "Pushchino Scientific Center for Biological Research of the Russian Academy of Sciences", Pushchino, Russia
[6]Research Institute on Terrestrial Ecosystems, National Research Council, Porano, Italy
[1]a.novikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-2765-8251
[2]a.shirokaia@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-1325-2499
[3]slukovskaya.mv@gmail.com, http://orcid.org/0000-0002-5406-5569
[4]phdvetrova@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-9090-3478
[5]sazonova_oi@rambler.ru, https://orcid.org/0000-0002-2767-2312
[6]olga.gavrichkova@cnr.it, https://orcid.org/0000-0003-1818-4912

Abstract

A database of chemical element concentrations in samples collected in Moscow and Murmansk was compiled for three different zones: traffic, residential and recreational. Comparison of element concentrations by hazard classes in samples collected in spring, summer and autumn indicates that transport zone is the main source of pollutants in both cities. Road dust resuspension appears to be the dominant factor shaping the chemical composition of airborne dust.

Keywords:
elemental analysis, mass spectrometry, inductively coupled plasma, potentially toxic elements, traffic, residential, recreational
Funding:
State task on the topic of research No FMEZ-2025-0059, state task on the topic of research No FMRM-2022-0014.
For citation:
Elemental analysis of microparticles in the urban environment of Moscow and Murmansk / A. I. Novikov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 270–275. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.046.

Введение

Контроль за состоянием экологии городской среды и влиянием различных антропогенных факторов диктует необходимость проведения количественного химического анализа различных природных/антропогенных объектов, которые могут дать представление о загрязнениях.

В последние годы растут масштабы и скорость урбанизации, а также наблюдается значительный рост городского населения, поэтому все больше внимания уделяется изучению экологии городской среды [1–3]. Крупные города — это антропогенные экосистемы, которые отличаются от природных по многим факторам: климату, физико-химическим свойствам почвы и воздуха, типу и структуре растительности, степени загрязнения и другим. Мелкая пыль или твердые частицы признаны одними из самых вредных загрязнителей, связанных с городской средой [4]. Пространственная структура городов обычно делится на функциональные зоны: рекреационную, селитебную и промышленную (транспортную). Как правило, функциональное зонирование определяет степень антропогенного воздействия на экосистемы и, следовательно, влияет на загрязнение [5–9]. Мониторинг качества воздуха в городах, проводимый местными органами, не всегда обеспечивает достаточный пространственный охват.

В городах Мурманске и Москве был прокачан воздух через фильтры в трех различных зонах: «транспортной» (TR), «селитебной» (RS) и «рекреационной» (GZ). Сравнение концентраций элементов в различных зонах позволило провести оценку возможных источников загрязнения и их сезонного варьирования.

Растворы и аппаратура

Осаждение частиц пыли воздуха осуществляли на PTFE фильтры (Omnipore, 47mm) с помощью пробоотборника SMART (FAI Instruments, Италия) со скоростью потока 2 л/мин на протяжении 8 дней.

Для анализа использовали кислоту $HNO_{3\ конц.}$ квалификации «ос. ч.» по ГОСТ 1125, перекись водорода по ГОСТ 177-88, воду дистиллированную по ГОСТ 6709, аргон газообразный высшего сорта по ГОСТ 10157, воду деионизованную (18 МОм·см), многоэлементный стандартный раствор Multi-element ICP-MS Calibration STD — № 1 (Perkin Elmer, США) для настройки прибора, многоэлементные стандартные растворы IV-STOK-21, IV-STOK-29, IV-STOK-28, IV-STOK-26 (Inorganic Ventures, США) с массовой концентрацией определяемых элементов 10 мг/дм^3 и погрешностью, не превышающей 0,5 % при P = 0,95, для построения градуировочных характеристик. В качестве фонового раствора для разбавления образцов использовали 2 %-й раствор HNO_3.

Правильность построения градуировочной характеристики оценивали с помощью анализа стандартных образцов: CRM-SOIL-A (Certified Reference Material Soil Solution A) и CWW-TM-A (Certified Waste Water-Trace metals Solution A)

В качестве вспомогательных устройств применяли установку для очистки воды (Millipore, США), установку для очистки кислот (Berghoff, Германия), плитку электрическую стеклокерамическую с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

Измерения проводили на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США) с индуктивно-связанной аргоновой плазмой с замкнутой системой охлаждения с введением образца с помощью перистальтического насоса и пробоподатчика AS-93+. Прибор подготавливали к работе в соответствии с руководством пользователя [10]. Необходимые режимы работы устанавливали в соответствии с рекомендациями производителя. После запуска прибора производили проверку рабочих характеристик

прибора, включая чувствительность во всем диапазоне масс, проверку уровня фона, уровня вторичных оксидных и двухзарядных ионов. При измерении образцов стандартное отклонение повторяемости (СКО) не превышало 1 %.

Подготовка проб для анализа

Обработку фильтров проводили, основываясь на методике [11], способ № 1 «Разложение анализируемых проб смесью концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода для извлечения группы кислоторастворимых элементов». К образцам приливали 15 см³ $HNO_{3\ конц.}$ квалификации «ос. ч.» и выдерживали при температуре 95 °С 3–4 ч. После охлаждения добавляли 0,5 см^3 перекиси водорода, затем снова нагревали при температуре 95 °С в течение одного часа, после чего раствор пробы охлаждали и доводили до метки деионизованной водой до объема 50 см^3.

Результаты

На рисунке приведено сравнение концентраций элементов в различных зонах Москвы и Мурманска по классам опасности весной, летом и осенью (ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения). Из полученных данных видно, что для Москвы, как и для Мурманска, характерно снижение общего загрязнения воздуха различных зон в ряду TR > RS > GZ.

На рисунке, *а* видно, что загрязнение воздуха потенциально-токсичными элементами (ПТЭ) в рекреационной зоне Москвы возрастает от весны к осени. Однако исключение составляет Cr, максимальная концентрация которого наблюдалась в летний период, а в весенний период Cr в составе образцов отсутствовал. Cd и Mo обнаружены только в осенний период.

На рисунке, *б* видно, что самое сильное загрязнение воздуха ПТЭ в селитебной зоне Москвы приходится на летний период. Однако количество Mo и Sb больше оказалось в осенний период, Cd был обнаружен только осенью.

На рисунке, *в* видно, что загрязнение воздуха ПТЭ в транспортной зоне Москвы в основном возрастает от весны к осени, однако Cr также был обнаружен только летом.

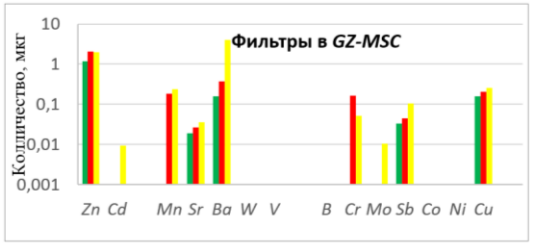
На рисунке, *г* видно, что загрязнение воздуха ПТЭ в рекреационной зоне Мурманска не показывает однозначной закономерности для разных примесей. Количество Zn, Sr, Ba, B, Cr, Mo и Cu больше в летний период. Наибольшие количества V, Sb и Ni обнаружены в осенний период.

На рисунке, *д* видно, что загрязнение воздуха ПТЭ в селитебной зоне Мурманска также не показывает однозначной закономерности. Количество Zn, Mn и Ba возрастает от весны к осени, количество V, Sb и Ni летом обнаружено меньше, чем весной и осенью, но самое большое количество пришлось на осень. Количество Sr, Cr, Mo и Cu было максимальным в летний период.

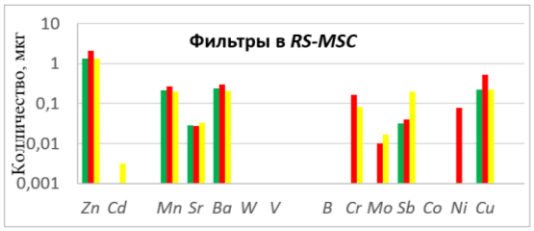
На рисунке, *е* видно, что загрязнение воздуха ПТЭ в зоне трафика Мурманска наибольшее в летний период.

Выводы

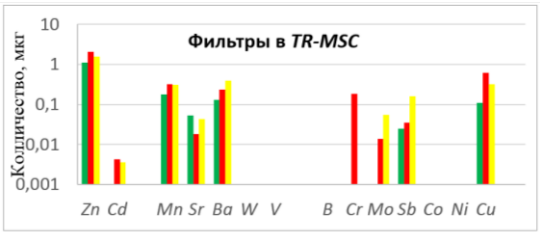
В результате проведенных исследований получена база данных концентраций химических элементов в образцах, отобранных в Москве и Мурманске в трех различных зонах («транспортной», «селитебной» и «рекреационной»). Сравнение концентраций элементов по классам опасности в образцах, отобранных весной, летом и осенью, позволило установить, что транспортная зона, возможно, была основным источником загрязняющих веществ в обоих городах. Однако проводимая в Москве тщательная уборка основных дорог снизила количество пыли, которая попадает в воздух в зоне движения транспорта. Меньше пыли также переносилось на большие расстояния от источника загрязнения. В Мурманске уборка дорог проводится реже, что приводит к скоплению пыли на поверхностях и ее дальнейшему распространению по территории, что подтверждается схожим химическим составом пыли между всеми зонами. Летний период одинаково более «сухой» для обоих городов, что облегчает подъем частиц пыли с поверхностей и приводит к повышению количества ПТЭ в воздухе. Таким образом, выдвинуто предположение, что доминантным фактором, влияющим на химический состав частиц пыли в воздухе, является наличие пыли на дорогах.



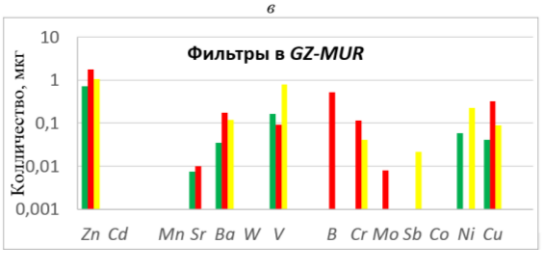
а



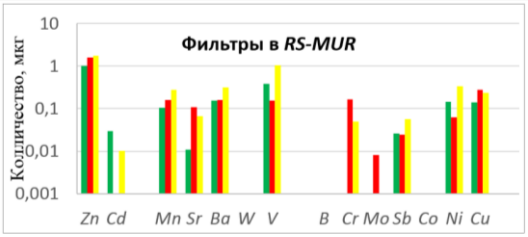
б



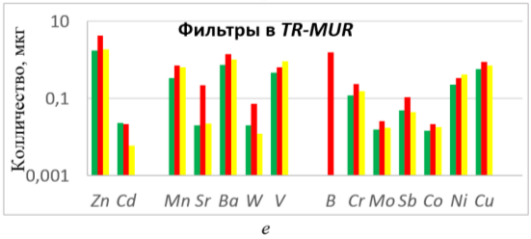
в



г



д



е

Сравнение концентраций элементов в различных зонах Москвы и Мурманска по классам опасности весной (зеленый), летом (красный) и осенью (желтый). Первый класс: Zn и Cd; второй класс: Mn, Sr, Ba, W и V; третий класс: B, Cr, Mo, Sb, Co, Ni и Cu

Список источников

1. Morel J. L., Chenu C., Lorenz K. Ecosystem services provided by soils of urban, industrial, traffic, mining, and military areas (SUITMAs) // Journal of Soils and Sediments. Springer Verlag, 2015. Vol. 15, № 8. P. 1659–1666.
2. Steffan J. J. et al. The effect of soil on human health: an overview // European Journal of Soil Science. John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Vol. 69, № 1. P. 159–171.
3. Vasenev V., Kuzyakov Y. Urban soils as hot spots of anthropogenic carbon accumulation: Review of stocks, mechanisms and driving factors // Land Degradation & Development. John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Vol. 29, № 6. P. 1607–1622.
4. WHO. Ambient Air Pollution: A Global Assessment of Exposure and Burden of Deseas; WHO: Geneva, Switzerland, 2016.
5. Sarzhanov D. A. et al. Short-term dynamics and spatial heterogeneity of CO^2 emission from the soils of natural and urban ecosystems in the Central Chernozemic Region // Eurasian Soil Science. Maik Nauka-Interperiodica Publishing. 2015. Vol. 48, № 4. P. 416–424.
6. Hange K., Awofolu O. R. Assessment of anthropogenic influence on the level of selected heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in soil // Journal of Soil Science and Environmental Management. 2017. Vol. 8, № 6. P. 113–121.
7. Chouaieb L., Hatira A., Gabteni N. Assessment of selected metal trace elements from industrial activities in the agricultural surface soil of Menzel Bourguiba (Tunisia) // Environmental Forensics. Taylor and Francis Inc. 2018. Vol. 19, № 4. P. 277–287.
8. Ivashchenko K. V. et al. Biomass and respiration activity of soil microorganisms in anthropogenically transformed ecosystems (Moscow region) // Eurasian Soil Science. Maik Nauka-Interperiodica Publishing. 2014. Vol. 47, № 9. P. 892–903.
9. Steindor K. A. et al. Assessment of heavy metal pollution in surface soils and plant material in the post-industrial city of Katowice, Poland // Journal of Environmental Science and Health — Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. Taylor and Francis Inc. 2016. Vol. 51, № 5. P. 371–379.
10. ELAN DRC ICP-MS system with dynamic bandpass tuning: an unequalled approach to reducing interferences and improving detection limits /"ICP mass spectrometry" technical note // Perkin Elmer SCIEX. USA. 2000. P. 6.
11. ПНД Ф. 16.1:2.3:3.11-98. Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды. Москва. 2005. URL: https://meganorm.ru/Data2/1/4293777/4293777593.pdf.

References

1. Morel J. L., Chenu C., Lorenz K. Ecosystem services provided by soils of urban, industrial, traffic, mining, and military areas (SUITMAs). *Journal of Soils and Sediments.* Springer Verlag, 2015. Vol. 15, No. 8, pp. 1659–1666.
2. Steffan J. J. et al. The effect of soil on human health: an overview. *European Journal of Soil Science*. John Wiley & Sons, Ltd, 2018, Vol. 69, No. 1, pp. 159–171.
3. Vasenev V., Kuzyakov Y. Urban soils as hot spots of anthropogenic carbon accumulation: Review of stocks, mechanisms and driving factors. *Land Degradation & Development*. John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Vol. 29, No. 6. pp. 1607–1622.
4. WHO. Ambient Air Pollution: A Global Assessment of Exposure and Burden of Deseas; WHO: Geneva, Switzerland, 2016.
5. Sarzhanov D. A. et al. Short-term dynamics and spatial heterogeneity of CO2 emission from the soils of natural and urban ecosystems in the Central Chernozemic Region. *Eurasian Soil Science*. Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2015, Vol. 48, No. 4, pp. 416–424.
6. Hange K., Awofolu O. R. Assessment of anthropogenic influence on the level of selected heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in soil. *Journal of Soil Science and Environmental Management*, 2017, Vol. 8, No. 6, pp. 113–121.
7. Chouaieb L., Hatira A., Gabteni N. Assessment of selected metal trace elements from industrial activities in the agricultural surface soil of Menzel Bourguiba (Tunisia). *Environmental Forensics*. Taylor and Francis Inc., 2018,. Vol. 19, No. 4, pp. 277–287.
8. Ivashchenko K. V. et al. Biomass and respiration activity of soil microorganisms in anthropogenically transformed ecosystems (Moscow region). *Eurasian Soil Science*. Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2014, Vol. 47, No. 9, pp. 892–903.
9. Steindor K. A. et al. Assessment of heavy metal pollution in surface soils and plant material in the post-industrial city of Katowice, Poland. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. Taylor and Francis Inc., 2016, Vol. 51, No. 5, pp. 371–379.

10. ELAN DRC ICP-MS system with dynamic bandpass tuning: an unequaled approach to reducing interferences and improving detection limits. “ICP mass spectrometry” technical note. Perkin Elmer SCIEX. USA, 2000, p. 6.
11. PND F. 16.1:2.3:3.11-98. Metodika vypolneniya izmereniy soderzhaniya metallov v tverdykh obyektakh metodom spektrometrii s induktivno-svyazannoy plazmoy. Gosudarstvennyy komitet Rossiyskoy Federatsii po okhrane okruzhayushchey sredy [Methodology for measuring metal content in solid objects using inductively coupled plasma spectrometry. State Committee of the Russian Federation for Environmental Protection]. Moscow, 2005. Available at: https://meganorm.ru/Data2/1/4293777/4293777593.pdf.

Информация об авторах

А. И. Новиков — младший научный сотрудник;
А. А. Широкая — младший научный сотрудник;
М. В. Слуковская — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник;
А. А. Ветрова — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник;
О. И. Сазонова — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник;
О. В. Гавричкова — кандидат биологических наук, младший научный сотрудник.

Information about the authors

A. I. Novikov — Research Assistant;
A. A. Shirokaya — Research Assistant;
M. V. Slukovskaya — PhD (Biology), Senior Researcher;
A. A. Vetrova — PhD (Biology), Senior Researcher;
O. I. Sazonova — PhD (Biology), Senior Researcher;
O. V. Gavrichkova — PhD (Biology), Research Assistant.

Статья поступила в редакцию 18.08.2025; одобрена после рецензирования 08.09.2025; принята к публикации 22.09.2025.
The article was submitted 18.08.2025; approved after reviewing 08.09.2025; accepted for publication 22.09.2025.

Научная статья
УДК 622.7
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.047

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУЧЕНИЕМ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА

Андрей Александрович Горячев[1], Валерия Николаевна Дубровина[2], Юлия Валерьевна Невзорова[3], Дмитрий Викторович Макаров[4], Алена Аркадьевна Компанченко[5]
[1]Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики Центра наноматериаловедения Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1–4]Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[5]Геологический институт Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
[1]a.goryachev@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-9854-0659
[2]samarina_lera@list.ru, http://orcid.org/0009-0003-8107-203X
[3]y.nevzorova@ksc.ru, http://orcid.org/0009-0000-4756-6026
[4]d.makarov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-0097-6583
[5]a.kompanchenko@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-1240-7898

Аннотация

Рассмотрена возможность переработки лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд с извлечением цветных металлов и получением кристаллогидратов сульфата железа. Для извлечения цветных металлов предложен метод кучного биовыщелачивания предварительно гранулированных хвостов. В качестве связующих компонентов при грануляции были выбраны 30 %-й раствор серной кислоты, бактериальный раствор *Acidithiobacillus ferrooxidans* и поливинилацетатный клей (ПВА). Результаты показали обратную зависимость между прочностью гранул и уровнем извлечения металлов. Максимальные концентрации металлов на стадии кучного биовыщелачивания отмечены для гранул, приготовленных с использованием серной кислоты. Для получения кристаллогидратов сульфата железа проводили сернокислотное выщелачивание хвостов обогащения (неизмельченных и измельченных до класса -71 мкм) в статическом режиме при температуре ~22 °С. Выбранный режим позволил получить кристаллогидраты сульфата двухвалентного железа — роценит и мелантерит.

Ключевые слова:

хвосты обогащения, медно-никелевое сырье, биовыщелачивание, цветные металлы, сульфат железа

Благодарности:

работа выполнена в рамках тем НИР №№ FMEZ-2025-0044 и FMEZ-2025-0046 и при поддержке гранта в форме субсидий из областного бюджета некоммерческим организациям, не являющимся казенными учреждениями, на поддержку научно-исследовательских проектов молодых ученых Мурманской области в 2025 г. (соглашение № 35 от 31.01.2025. Проект «Обоснование применения адаптированной под климатические условия Арктической зоны РФ технологии переработки лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд»).

Финансирование:

государственное задание по темам НИР №№ FMEZ-2025-0044 и FMEZ-2025-0046.

Для цитирования:

Комплексная переработка лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд с извлечением цветных металлов и получением сульфата железа / А. А. Горячев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 276–281. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.047.

Original article

INTERGRATED PROCESSING OF STALE COPPER-NICKEL ORE DRESSING TAILINGS WITH THE EXTRACTION OF NON-FERROUS METALS AND PRODUCTION OF FERROUS SULFATE

Andrey A. Goryachev[1], Valeria N. Dubrovina[2], Yulia V. Nevzorova[3], Dmitriy V. Makarov[4], Alena A. Kompanchenko[5]
[1]Laboratory of Nature-Based Technologies & Technosphere Safety in the Arctic of Nanomaterials Research Centre of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia
[1–4]Institute of Industrial Ecology Problems—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia
[5]Geological Institute—Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

[1]*a.goryachev@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-9854-0659*
[2]*samarina_lera@list.ru, http://orcid.org/0009-0003-8107-203X*
[3]*y.nevzorova@ksc.ru, http://orcid.org/0009-0000-4756-6026*
[4]*d.makarov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-0097-6583*
[5]*a.kompanchenko@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-1240-7898*

Abstract

This study investigates the feasibility of processing stale copper-nickel ore dressing tailings to recover non-ferrous metals and produce iron sulfate crystal hydrates. A method of heap bioleaching of pre-granulated tailings was proposed for the recovery of non-ferrous metals. The binding agents used for granulation were a 30 % sulfuric acid solution, a bacterial solution of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, and polyvinyl acetate (PVA) glue. The results showed an inverse relationship between pellet strength and metal recovery efficiency. The highest metal concentrations during the heap bioleaching stage were observed in pellets prepared using sulfuric acid. To obtain iron sulfate crystal hydrates, sulfuric acid leaching of the ore dressing tailings (both as-received and ground to -71 μm) was conducted under static conditions at a temperature of ~22 °C. This selected regime yielded crystal hydrates of ferrous sulfate—rozenite and melanterite.

Keywords:

tailings, copper-nickel raw materials, bioleaching, non-ferrous metals, ferrous sulfate

Acknowledgments:

The work was carried out as part of the research topics No. FMEZ-2025-0044 and FMEZ-2025-0046 and with the support of a grant in the form of subsidies from the regional budget to non-profit organizations that are not state institutions, to support research projects of young scientists of the Murmansk region in 2025 under agreement No. 35 of 31.01.25, the project “Justification for the Application of a Technology for Processing Aged Copper-Nickel Ore Tailings Adapted to the Climatic Conditions of the Arctic Zone of the Russian Federation”.

Funding:

State assignment for research topics No. FMEZ-2025-0044 and FMEZ-2025-0046.

For citation:

Intergrated processing of stale copper-nickel ore dressing tailings with the extraction of non-ferrous metals and production of ferrous sulfate / A. A. Goryachev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 276–281. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.047.

Введение

Низкосортные руды и концентраты, отвалы вскрышных пород, хвосты обогатительных фабрик и шлаки цветной металлургии представляют собой перспективные источники цветных металлов. Повышенное внимание уделяется хвостам обогащения медно-никелевых руд, так как потери цветных металлов в обогатительном цикле зачастую превышают 30 % [1] (например, извлечение металлов из руды на АО «Кольская ГМК» не превышает 70 %). Переработка такого сырья традиционными методами чаще всего является экономически нецелесообразной, что обуславливает необходимость поиска альтернативных способов извлечения цветных металлов из подобного некондиционного техногенного сырья [2]. При этом переработка хвостов должна сопровождаться максимально полным извлечением полезных компонентов.

Материалы и методы

Перспективным для переработки объектом представляется хранилище отходов обогащения медно-никелевых руд, расположенное около п. Африканда. Хвостохранилище сформировано в процессе деятельности опытной обогатительной фабрики [3]. Для данного объекта рассмотрены два возможных направления переработки: извлечение цветных металлов методом кучного биовыщелачивания и получение кристаллов сульфата железа методом реакторного сернокислотного выщелачивания. Исследования по извлечению цветных металлов проводили с использованием медно-никелевых хвостов двух классов крупности: исходного (преобладающий класс крупности -250 + 100 мкм) и измельченного до класса -71 мкм. Хвосты перед выщелачиванием были гранулированы, в качестве связующих компонентов применялись 30 %-й раствор серной кислоты, бактериальный раствор *Acidithiobacillus ferrooxidans* и поливинилацетатный клей (ПВА) в различном сочетании. Минеральный состав хвостов определялся с помощью оптической микроскопии. Изучение проводилось в отраженном поляризованном свете на поляризационном микроскопе Axioplan II с блоком видеорегистрации. Для этого был изготовлен искусственный аншлиф на основе эпоксидной смолы.

Гранулирование хвостов осуществляли на лабораторном грануляторе ФЛ015-1К-02 (ООО «Дзержинсктехномаш», Россия), в результате чего получались гранулы в форме таблеток диаметром 3–4 мм и толщиной 1–1,5 мм. Для оценки поведения гранул в условиях, имитирующих кучное биовыщелачивание, были собраны четыре пластиковые колонки, в которые помещали полученные гранулы. Масса навески составила 200 г. Технологический цикл включал стадию влагонасыщения (двукратную подачу 100 мл дистиллированной воды на вершину каждой колонки) с последующим пятидневным биовыщелачиванием с ежедневной подачей 50 мл бактериального раствора рециркуляционным способом. Исследования по моделированию кучного выщелачивания проводились при температуре окружающей среды +19 ± 1 °С. Для получения кристаллогидратов сульфата железа проводили выщелачивание хвостов обогащения (неизмельченных и измельченных до класса -71 мкм) в статическом режиме. В качестве реагента был использован 30 %-й раствор серной кислоты, продолжительность опыта составила 3 ч, соотношение Т:Ж 1:3. Суспензию перемешивали с интенсивностью 400 мин$^{-1}$. Полученные растворы отфильтровывали через фильтр «Синяя лента» с использованием вакуумного насоса и хранили при температуре + 5 °С в течение 24 ч. Затем кристаллы отделяли также с помощью фильтра «Синяя лента» на вакуумном насосе, выдерживали в течение 24 ч на открытом воздухе при температуре ~22 °С и исследовали фазовый состав.

Результаты

Минеральный состав хвостов в основной массе представлен породообразующими силикатными минералами (оливином, серпентином, пироксенами, хлоритами и др.) (рис. 1). Основные рудные минералы представлены сульфидами, магнетитом, хромитом и ильменитом. Сульфиды отмечаются в виде тонкой эмульсионной вкрапленности в оливине и замещающем его серпентине, а также совместных сростков с другими рудными и породообразующими минералами или отдельных зерен. Установлено, что пирротин ($Fe_{1-x}S$) — наиболее распространенный сульфид хвостов, представлен преимущественно в виде сростков с силикатами, реже — с магнетитом (Fe_3O_4), халькопиритом ($CuFeS_2$) или раскрытыми зернами. Пирротин содержит в себе пламеневидные вростки пентландита ($(Fe,Ni)_9S_8$). В составе пирротина отмечена небольшая примесь никеля (до 1 %). Пентландит также встречается в виде отдельных раскрытых зерен или сростков с магнетитом или халькопиритом. Вторичные минералы по рудным представлены гетитом по магнетиту, ковеллином по халькопириту, миллеритом и виоларитом по пентландиту.

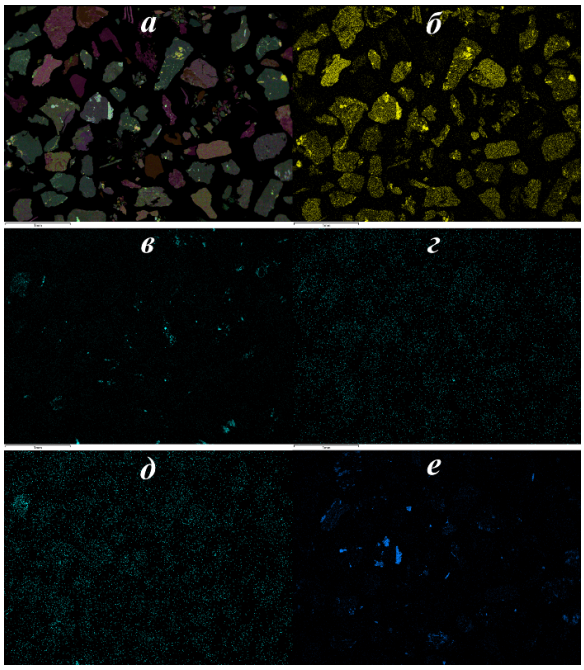


Рис. 1. Многослойное СЭМ-изображение (*а*) и карты распределения железа (*б*), серы (*в*), меди (*г*), никеля (*д*), титана (*е*)

Проведенные исследования подтвердили эффективность технологии кучного биовыщелачивания с предварительным гранулированием для извлечения цветных металлов из лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд. Гранулирование с использованием комбинации серной кислоты и ПВА позволило получать прочные гранулы (до 7,23 МПа), однако введение ПВА несколько снижало извлечение металлов в раствор. Применение только серной кислоты обеспечивало максимальные концентрации в растворе (Ni — 19,9 мг/л, Cu — 7,43 мг/л, Co — 0,98 мг/л), но снижало прочность гранул. Ключевым фактором эффективности является измельчение хвостов до класса -71 мкм, что повышает как прочность гранул, так и доступность металлов для выщелачивания.

Для извлечения меди из продуктивного раствора могут быть использованы методы цементации и гальванокоагуляции. Цементация особенно эффективна для небольших производственных объемов (до 5 тысяч тонн в год) и при низкой концентрации ионов меди в растворе (менее 200 мг/л), когда использование экстракционных методов очистки растворов становится экономически невыгодным. Процесс извлечения меди путем цементации был тщательно изучен Б. Д. Халезовым, который разработал оптимальные режимы и аппаратные решения для этой технологии [4]. В практической реализации цементации часто используют железный лом, обезжиренную консервную жесть, жестяную обрезь, а также губчатое железо.

После извлечения меди из раствора, как правило, остается значительное количество железа, которое необходимо удалить перед дальнейшей обработкой раствора для извлечения никеля. Одним из эффективных способов осаждения железа является барботирование кислородом, что позволяет перевести железо в трехвалентную форму, после чего добавлением негашеной извести или других подщелачивающих агентов можно вызвать осаждение железа в виде железо-гипсового кека. Этот кек может быть использован в производстве строительных материалов, что способствует минимизации отходов и добавленной стоимости процесса. Для получения товарного никелевого продукта, такого как гидроксид никеля, в раствор добавляют негашеную известь или брусит, что приводит к осаждению гидроксида никеля при pH = 6,7. Получение гидроксида никеля является важным этапом в переработке растворов, поскольку позволяет получить продукт, пригодный для дальнейшего использования в промышленности.

Проведенные исследования сернокислотного реакторного выщелачивания медно-никелевых хвостов выявили принципиальное различие в составе кристаллических продуктов в зависимости от степени измельчения исходного материала. Для неизмельченных хвостов (класс крупности -250 + 100 мкм) характерно преимущественное образование кристаллогидратов сульфата железа ($FeSO_4 \times 7H_2O$ — мелантерит, $FeSO_4 \times 4H_2O$ — роценит) (рис. 2, *а*), тогда как при переработке измельченного материала (класс -71 мкм) доминирует кристаллизация сульфатов магния ($MgSO_4 \times 4H_2O$ — старкеит, $MgSO_4 \times 4H_2O$ — пентагидрит) (рис. 2, *б*). Эта особенность может быть объяснена с позиции минералогических характеристик сырья. В неизмельченных хвостах железо преимущественно ассоциировано с относительно легко выщелачиваемыми фазами (сульфиды, оксиды, гидроксиды), расположенными на поверхности частиц или в трещиноватых зонах. Кислотное выщелачивание таких форм происходит быстро и селективно. Магний в исходном материале, вероятно, включен в структуру более устойчивых силикатных минералов (оливинов, пироксенов), требующих механического разрушения кристаллической решетки для перехода в раствор. Уменьшение размера частиц до -71 мкм приводит к увеличению удельной поверхности, обнажению ранее недоступных минеральных фаз, интенсификации диффузионных процессов. Для силикатов, содержащих магний, это критически важно — их растворение требует не только кислотного воздействия, но и разрушения Si–O связей, что становится возможным только при достаточной степени дисперсности.

Кристаллы сульфата железа, получаемые из лежалых хвостов обогащения, представляют значительный интерес для различных отраслей промышленности. Наиболее широкое применение

сульфат железа, главным образом семиводный ($FeSO_4$ x $7H_2O$), находит в производстве минеральных удобрений, где он используется как источник микроэлемента железа в хелатной форме, особенно эффективной для растений на карбонатных почвах [5; 6]. В водоочистных сооружениях кристаллы сульфата железа служат эффективным коагулянтом для удаления фосфатов, тяжелых металлов и взвешенных веществ, превосходя по некоторым параметрам традиционные алюминиевые коагулянты. В химической промышленности моногидрат сульфата железа ($FeSO_4$ x H_2O) находит применение в производстве железоокисных пигментов, где он служит исходным сырьем для синтеза красного (Fe_2O_3), желтого (FeOOH) и черного (Fe_3O_4) пигментов через контролируемые процессы термического разложения и окисления. Перспективным направлением является использование сульфата в технологиях очистки газовых выбросов, в частности для удаления сероводорода методом железо-аммиачной промывки, где эффективность очистки достигает 99,5 % [7; 8]. Однако широкому применению кристаллов сульфата железа препятствует ряд технологических проблем. Основной проблемой является их склонность к окислению и гидролизу при хранении, что приводит к образованию нерастворимых основных солей и потере товарных качеств. Решение этой проблемы видится в разработке специальных стабилизирующих добавок на основе органических кислот (аскорбиновой, лимонной) или в применении защитных покрытий из парафинов и полимеров.

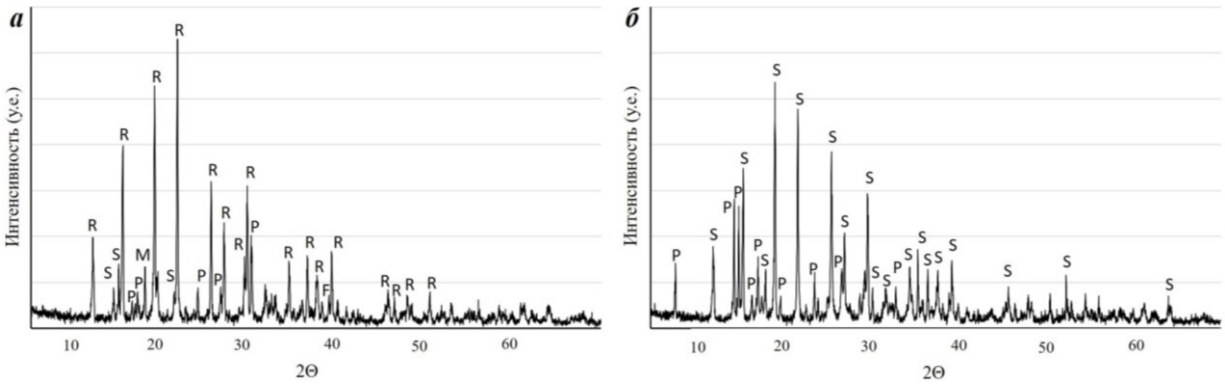


Рис. 2. Дифрактограммы кристаллов сульфата железа, полученных из неизмельченных (*а*) и измельченных (*б*) до класса -71 мкм хвостов. Рефлексы: R — роценит $Fe_2SO_4 \times 4H_2O$; M — мелантерит $Fe_2SO_4 \times 7H_2O$; S — старкеит $MgSO_4 \times 4H_2O$; P — пентагидрит $MgSO_4 \times 4H_2O$; F — феррогексагидрит $FeSO_4 \times 6H_2O$

Выводы

Проведенные исследования подтвердили перспективность комплексной переработки лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд с применением комбинированных методов сернокислотного реакторного выщелачивания и кучного биовыщелачивания. Дальнейшие исследования целесообразно направить на оптимизацию параметров процессов, повышение стабильности получаемых продуктов и разработку методов их практического применения в различных отраслях промышленности.

Список источников

1. Черноусенко Е. В., Каменева Ю. С., Вишнякова И. Н., Митрофанова Г. В. Повышение эффективности флотационного обогащения труднообогатимых сульфидных медно-никелевых руд Печенгского рудного поля // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2018. № 6. С. 173–179.
2. Макаров Д. В., Мазухина С. И., Нестерова А. А., Нестеров Д. П., Маслобоев В. А. Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование гипергенных процессов в хвостах обогащения медно-никелевых руд // Минералогия техногенеза. 2007. Т. 8. С. 146–164.
3. Горячев А. А. Обоснование и разработка термогидрохимической технологии переработки медно-никелевых руд и техногенных продуктов с использованием сульфата аммония: дис. ... канд. тех. наук. М., 2024. 140 с.
4. Халезов Б. Д., Ватолин Н. А., Макурин Ю. Н., Быков Н. А. Исследование извлечения меди в барабанном цементаторе // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2005. № 5. С. 302–311.
5. Битук А. Д., Воронцов Р. А. Исследование процесса комплексной переработки железного купороса на технические продукты // Молодежь и научно-технический прогресс. 2019. С. 285–286.

6. Гейгер Е. Ю., Варламова Л. Д., Семенов В. В., Погодина Ю. В., Сиротина Ю. А. Микроудобрения на хелатной основе: опыт и перспективы использования // Агрохимический вестник. 2017. № 2. С. 29–32.
7. Ещенко Л. С., Мечай А. А., Новик Д. М., Бородина К. В. Получение пигментного материала в системе $FeSO_4$-CaO-H_2O для окрашивания силикатного кирпича // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2018. Т. 211, № 2. С. 113–117.
8. Шаматов С. А., Рахманов И. У. Получение сульфата натрия и железооксидного пигмента на основе железного купороса // Oriental renaissance: Innovative, educational, natural and social sciences. 2021. Т. 1, №. 4. С. 1478–1482.

References

1. Chernousenko E. V., Kameneva Yu. S., Vishnyakova I. N., Mitrofanova G. V. Povysheniye effektivnosti flotatsionnogo obogashcheniya trudnoobogatimykh sul'fidnykh medno-nikelevykh rud Pechengskogo rudnogo polya [Increasing Efficiency of Pechenga Rebellious Copper-Nickel Sulphide Ore Flotation]. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh* [Journal of Mining Science], 2018, No. 6, pp. 173–179. (In Russ.).
2. Makarov D. V., Mazukhina S. I., Nesterova A. A., Nesterov D. P., Masloboev V. A. Eksperimental'noye issledovaniye i termodinamicheskoye modelirovaniye gipergennykh protsessov v khvostakh obogashcheniya medno-nikelevykh rud [Experimental study and thermodynamic modeling of supergene processes in tailings of copper-nickel ores]. *Mineralogiya tekhnogeneza* [Mineralogy of Technogenesis], 2007, Vol. 8, pp. 146–164. (In Russ.).
3. Goryachev A. A. *Obosnovaniye i razrabotka termogidrokhimicheskoy tekhnologii pererabotki medno-nikelevykh rud i tekhnogennykh produktov s ispol'zovaniyem sul'fata ammoniya: dis. ... kand. tekh. nauk* [Substantiation and development of a thermohydrochemical technology for processing copper-nickel ores and technogenic products using ammonium sulfate. PhD (Engineering) thesis]. Moscow, 2024, 140 p. (In Russ.).
4. Khalezov B. D., Vatolin N. A., Makurin Yu. N., Bykov N. A. Issledovaniye izvlecheniya medi v barabannom tsementatore [Study of copper extraction in a drum cementator]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'* [Mining Informational and Analytical Bulletin], 2005, No. 5, pp. 302–311. (In Russ.).
5. Bituk A. D., Vorontsov R. A. Issledovaniye protsessa kompleksnoy pererabotki zheleznogo kuporosa na tekhnicheskiye produkty [Study of the process of complex processing of ferrous sulfate into technical products]. *Molodezh' i nauchno-tekhnicheskiy progress* [Youth and Scientific and Technical Progress], 2019, pp. 285–286. (In Russ.).
6. Geiger E. Yu., Varlamova L. D., Semenov V. V., Pogodina Yu. V., Sirotina Yu. A. Mikroudobreniya na khelatnoy osnove: opyt i perspektivy ispol'zovaniya [Chelated microfertilizers: experience and prospects of use]. *Agrokhimicheskii Vestnik* [Agrochemical Bulletin], 2017, No. 2, pp. 29–32. (In Russ.).
7. Yeshchenko L. S., Mechai A. A., Novik D. M., Borodina K. V. Polucheniye pigmentnogo materiala v sisteme $FeSO_4$-CaO-H_2O dlya okrashivaniya silikatnogo kirpicha [Obtaining of pigment material in the system $FeSO_4$-CaO-H_2O for coloring of silicate bricks]. *Trudy BGTU Trudy BGTU. Seriya 2: Tekhnicheskiye tekhnologii, biotekhnologiya, Khimicheskaya geoekologiya* [Proceedings of BSTU: Series 2. Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology], 2018, Vol. 211, No. 2, pp. 113–117. (In Russ.).
8. Shamratov S. A., Rakhmanov I. U. Polucheniye sul'fata natriya i zhelezooksidnogo pigmenta na osnove zheleznogo kuporosa [Production of sodium sulfate and iron oxide pigment based on ferrous sulfate]. *Oriental Renaissance: Innovative, Educational, Natural and Social Sciences*, 2021, Vol. 1, No. 4, pp. 1478–1482. (In Russ.).

Информация об авторах

А. А. Горячев — кандидат технических наук, младший научный сотрудник;
В. Н. Дубровина — магистрант, инженер;
Ю. В. Невзорова — аспирант, инженер;
Д. В. Макаров — доктор технических наук, директор;
А. А. Компанченко — кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

A. A. Goryachev — PhD (Engineering), Research Assistant;
V. N. Dubrovina — M.Sc., Engineer
Yu. V. Nevzorova — Postgraduate Student, Engineer;
D. V. Makarov — DSc (Engineering), Director;
A. A. Kompanchenko— PhD (Geology & Mineralogy), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 22.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.

РИО

КНЦ