

ISSN 2949-1215



*Российская Академия Наук*  
**ТРУДЫ**  
Кольского научного центра РАН

**3/2023(14)**

**СЕРИЯ: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**

**0+**

*Российская Академия Наук*  
**ТРУДЫ**

**3/2023(14)**

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

**Кольского научного центра. Серия: Технические науки**

Главный редактор  
акад. РАН, д. г.-м. н. С.В. Кривовичев

Заместитель главного редактора  
к. б. н. Е.А. Боровичев

Редакционный совет:  
акад. РАН, д. б. н. Г.Г. Матишов,  
чл.-корр. РАН д. б. н. В.К. Жиров,  
чл.-корр. РАН д. т. н. А.И. Николаев,  
чл.-корр. РАН, д. х. н. И.Г. Тананаев,  
д. э. н. Ф.Д. Ларичкин,  
д. ф.-м. н. Е.Д. Терещенко,  
к. т. н. А.С. Карпов (отв. секретарь)

Редколлегия серии:  
чл.-корр. РАН, д. т. н. А.И. Николаев,  
чл.-корр. РАН, д. х. н. И.Г. Тананаев,  
д. т. н. А.В. Горохов,  
д. х. н. С.Р. Деркач,  
д. т. н. Б.В. Ефимов,  
д. т. н. А.А. Козырев,  
д. т. н. Н.В. Коровкин,  
д. т. н. С.И. Кривошеев,  
д. х. н. С.А. Кузнецов,  
д. т. н. С.В. Лукичев,  
д. т. н. В.А. Марлей,  
д. т. н. М.В. Маслова,  
д. т. н. А.В. Маслобоев,  
д. т. н. В.А. Маслобоев,  
д. т. н. О.В. Наговицын,  
д. т. н. А.Г. Олейник,  
д. т. н. В.В. Рыбин,  
д. т. н. А.Я. Фридман,  
д. т. н. М.Г. Шишаев,  
к. т. н. Т.Н. Васильева,  
к. т. н. И.О. Датьев,  
к. х. н. Д.П. Домонов,  
к. т. н. О.Г. Журавлева,  
к. т. н. А.И. Калашник,  
к. т. н. А.С. Карпов,  
к. т. н. В.В. Колобов,  
к. т. н. Н.М. Кузнецов,  
к. т. н. С.М. Маслобоева,  
к. т. н. В.А. Минин,  
к. т. н. Г.И. Митрофанова,  
к. т. н. А.С. Опалев,  
к. т. н. В.Н. Селиванов,  
к. т. н. И.Э. Семенова,  
к. т. н. А.М. Фёдоров

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

Технический редактор В.Ю. Жиганов  
Редактор С.А. Шарам  
Подписано к печати 14.04.2023.  
Дата выхода в свет 18.04.2023.  
Формат бумаги 60×84 1/8.  
Усл. печ. л. 25,69. Заказ № 28. Тираж 500 экз.  
Свободная цена.

Адрес учредителя, редакции, издателя 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  
E-mail: ksc@ksc.ru. www.ksc.ru

Ответственные редакторы номера:  
чл.-корр. РАН, д. т. н. А.И. Николаев,  
д. х. н. С.А. Кузнецов

**СОДЕРЖАНИЕ**

Аверкина А. С., Кондрашова Н. Б., Вальцифер В. А.	Получение гибридных осадкопреобразующих порошковых реагентов AgI-MCM-41.....	9
Александрова Г. П.	Дизайн наночастиц оксидов переходных металлов с контролируемой размерностью.....	15
Баграмян В. В., Князян Н. Б., Григорян Т. В., Казарян А. А., Арутюнян В. Р., Асланян А. М., Кочарян Л. К., Азатян Т. С., Саргсян А. А.	Получение ортосиликата иттрия микроволновым методом.....	21
Балабанова Е. А., Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г., Полякова И. Г.	Синтез и исследование физико-химических и механических свойств в системе SrO-Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	27
Барабанова Е. В., Кондратьев С. Е., Иванова А. И.	Диэлектрические свойства керамик ниобата титаната натрия калия.....	33
Беликов М. Л., Фокина Н. В., Сошина А. С., Сафарян С. А.	Фотокаталитическая инактивация бактериальной микрофлоры в присутствии композитов на основе диоксида титана при облучении видимым светом.....	38
Бобрева Л.А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н.	Исследование структурных особенностей кристаллов LiNbO <sub>3</sub> :Y(0,24):Mg(0,63 мас. %), LiNbO <sub>3</sub> :Y(0,46 мас. %), LiNbO <sub>3</sub> :Mg(0,5 мас. %) по ИК-спектрам поглощения в области валентных колебаний ОН-групп.....	44
Богатырева Е. В., Карташева А. И.	Оптимизация режимов термообработки карбоната церия.....	50
Бочарова И. В., Куншина Г. Б. Ефремов В. В.	Синтез и изучение электрохимических характеристик Ta-замещенного твердого электролита Li <sub>7</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>12</sub> .....	54
Васильев Г. В., Денисова Л. Т.	Исследование влияния на структуру и термические свойства изовалентного замещения лантаном висмута в титанате Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> .....	60
Ведмидь Л. Б., Федорова О. М.	Механизм взаимосвязи между составом и структурой в орторомбических мультиферроиках Eu <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (x = 0; 0,15; 0,25).....	64
Веляев Ю. О., Майоров Д. В., Пименов К. А., Левенчук Д. А.	Модифицирование поверхности аморфного диоксида кремния углеводородными радикалами.....	69
Верещагин С. Н., Дудников В. А., Рабчевский Е. В., Соловьев Л. А.	Особенности формирования перовскитоподобных фаз Раддлесдена — Поппера на основе редкоземельных оксидов.....	76
Верещагина Т. А., Кутихина Е. А., Красицкая В. В., Франк Л. А., Аншиц А. Г.	Микросферические функциональные материалы для биомедицинских приложений.....	82

Волков С. Н., Чаркин Д. О., Манелис Л. С., Киреев В. Е., Аксенов С. М.	Поиск и синтез новых фторсодержащих боратов одно- и двухвалентных металлов.....	88
Григорян Т. В., Тороян В. П., Гаспарян Л. А., Еганян Д. Р., Манукян Г. Г., Князян Н. Б.	Оксифторидные германатные системы Pb <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MeF <sub>2</sub> как основа для синтеза прозрачных стекол в ИК-области спектра.....	91
Гурин М. С., Штарев Д. С., Сюй А. В., Целиков Г. И., Шичалин О. О., Криштоп В. В.	Особенности синтеза MAX-фаз Ti <sub>x</sub> AlC <sub>x-1</sub> методом искрового плазменного спекания.....	97
Дейнеко Д. В., Васин А. А., Аксенов С. М.	Новые данные об особенностях локальной структуры твёрдого раствора Ca <sub>9</sub> La(PO <sub>4</sub> ) <sub>7(1-x)</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>7x</sub> :Eu <sup>3+</sup> (1 %).....	102
Дементьева Е. В., Шакирова А. А., Силантьева Е. А., Дементьев П. А., Попова Т. Б., Бураков Б. Е., Заморянская М. В.	Синтез и люминесцентные свойства кубической керамики ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и HfO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	108
Денисова Л. Т.	Синтез, кристаллическая структура и термодинамические свойства замещенных апатитов Pb <sub>10-x</sub> R(M) <sub>x</sub> (GeO <sub>4</sub> ) <sub>2+x</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>4-x</sub> (R = La-Ho; M — Bi).....	112
Долгирев А. В., Крылов А. А., Емельянова Ю. В., Петрова С. А., Буянова Е. С.	Синтез, аттестация и изучение электропроводящих характеристик керамики на основе BIMEVOX (Me = Ca, Cu, Mg, Ni).....	117
Домонов Д. П.	Металл-углеродные композиции, полученные при термическом разложении комплексных соединений.....	122
Ермолаева Ю. В., Шарипова М. М., Коньшева Е. Ю., Упоров С. А.	Структурные и магнитные свойства R' <sub>0,5</sub> R'' <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> Cr <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub> (R', R'' = Sm, Eu и Gd).....	127
Ефремов И. Н., Бирюкова И. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н.	Получение крупногабаритных нефоторефрактивных кристаллов LiNbO <sub>3</sub> :Zn методом Чохральского из расплава.....	132
Зарубина А. О., Жинжило В. А., Уфлянд И. Е.	Получение нанокompозитов серебра термолизом металлсодержащих мономеров.....	138
Иванец А. И., Печёнка Д. В., Прозорович В. Г., Кузнецова Т. Ф.	Влияние допирования ионами Al <sup>3+</sup> на адсорбционные свойства оксидов Li <sub>1,33</sub> Mn <sub>1,67</sub> O <sub>4</sub> со структурой шпинели...	143
Иванец А. И., Прозорович В. Г., Бичева Е. С.	Влияние природы Ti-содержащих прекурсоров и условий перевода в H-форму на адсорбционные свойства оксидов Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> и Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> .....	148
Иванец А. И., Шашкова И. Л., Китикова Н.В., Дикая А. С.	Исследование иммобилизации ионов стронция сложными фосфатами кальция-циркония и магния- циркония.....	153
Кабанова Н. А.	Кислород-ионная проводимость в соединениях со структурой типа голландита LnMo <sub>6</sub> O <sub>12</sub> (Ln = Pr, Nd)....	157

Кадетова А. В., Палатников М. Н., Токко О. В., Прусский А. И.	Расчет нелинейно-оптических характеристик кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn:Mg}$ , полученных по технологиям прямого и гомогенного легирования.....	164
Калачева М. Ф., Постников А. Ю., Царев М. В., Забавин Е. В., Царева И. А., Сисяев А. В., Симанов В. А., Половинкин П. Е., Мокрушин В. В., Забродина О. Ю., Селезнева А. Д., Складорова Н. А.	Изучение свойств алюмосиликатных микросфер и оценка коэффициента проницаемости стенок по гелию и водороду.....	170
Климова А. В., Михайловская З. А., Буянова Е. С., Петрова С. А.	Электропроводящие характеристики шеелитоподобных систем на основе молибдатов кальция и стронция.....	176
Колесникова Т. С., Горбунова М. О., Уфлянд И. Е.	Использование серебросодержащих нанокompозитов для определения йодид-ионов.....	181
Копкова Е. К., Майоров Д. В.	Сорбционная способность слоистых двойных гидроксидов Mg-Al по отношению к ионам Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I).....	186
Королева М. С., Краснов А. Г., Пийр И. В.	Допирование ниобатов висмута как подход к получению высокоэнтропийных пирохлоров с диэлектрическими свойствами.....	193
Котомин С. В., Митюков А. В.	Деформационные свойства высоконаполненных металлополимерных композиций.....	198
Кузнецова Т. Ф., Копыш Е. А., Кондрашев А. В., Прозорович В. Г., Печёнка Д. В., Жумаева Д. Ж., Иванец А. И.	Текстурные свойства, соотношение силанолов и энергетическая неоднородность поверхности упорядоченного мезопористого кремнезема, функционализированного катионами металлов.....	203
Кузнецова Т. Ф., Копыш Е. А., Смольская П. М., Жумаева Д. Ж., Иванец А. И.	Разработка и поиск функциональностей новых органокремнеземных гибридных нанокompозитов с включением биополимеров хитозана в силоксановую основу при их преобразовании в монодисперсные частицы мезопористого кремнезема.....	210
Кулевич В. П., Богданов А. И., Шморгуи В. Г., Камалов Э. Р.	Исследование процессов диффузионного взаимодействия на межслойной границе сваренного взрывом композита Ti-NiCr.....	216

3/2023(14)

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

*Russian Academy of Sciences*

# TRANSACTIONS

**Kola Science Centre. Series: Engineering Sciences**

**Editor-in-Chief**

S.V. Krivosheev, Academician of RAS,  
Dr. Sc. (Geology & Mineralogy)

**Deputy Editor-in-Chief**

E.A. Borovichev, PhD (Biology)

**Editorial Council:**

G.G. Matishov, Academician of RAS, Dr. Sc. (Biology),  
V.K. Zhiron, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Biology),  
A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Engineering),  
I.G. Tananaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Chemistry),  
F.D. Larichkin, Dr. Sc. (Economics),  
E.D. Tereshchenko, Dr. Sc. (Physics and Mathematics),  
A.S. Karpov, PhD (Engineering) — Executive Secretary

**Editorial Board:**

A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Engineering),  
I.G. Tananaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Chemistry),  
A.V. Gorokhov, Dr. Sc. (Engineering),  
S.R. Derkach, Dr. Sc. (Chemistry),  
B.V. Efimov, Dr. Sc. (Engineering),  
A.A. Kozirev, Dr. Sc. (Engineering),  
N.V. Korovkin, Dr. Sc. (Engineering),  
S.I. Krivosheev, Dr. Sc. (Engineering),  
S.A. Kuznetsov, Dr. Sc. (Chemistry),  
S.V. Lukichev, Dr. Sc. (Engineering),  
V.A. Marlej, Dr. Sc. (Engineering),  
M.V. Maslova, Dr. Sc. (Engineering),  
A.V. Masloboev, Dr. Sc. (Engineering),  
V.A. Masloboev, Dr. Sc. (Engineering),  
O.V. Nagovitsin, Dr. Sc. (Engineering),  
A.G. Oleinik, Dr. Sc. (Engineering),  
V.V. Ribin, Dr. Sc. (Engineering),  
A.Ya. Fridman, Dr. Sc. (Engineering),  
M.G. Shishaev, Dr. Sc. (Engineering),  
T.N. Vasileva, PhD (Engineering),  
I.O. Datjev, PhD (Engineering),  
D.P. Domonov, PhD (Chemistry),  
O.G. Zhuravleva, PhD (Engineering),  
A.I. Kalashnik, PhD (Engineering),  
A.S. Karpov, PhD (Engineering),  
V.V. Kolobov, PhD (Engineering),  
N.M. Kuznetsov, PhD (Engineering),  
S.M. Masloboeva, PhD (Engineering),  
V.A. Minin, PhD (Engineering),  
G.I. Mitrofanova, PhD (Engineering),  
A.S. Opalev, PhD (Engineering),  
V.S. Selivanov, PhD (Engineering),  
I.E. Semenova, PhD (Engineering),  
A.M. Fedorov, PhD (Engineering)

**Executive Editors:**

A.I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Engineering),  
S.A. Kuznetsov, Dr. Sc. (Chemistry)

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

Technical Editor V.Yu. Zhiganov  
Editor S.A. Sharam

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**

Averkina A. S., Kondrashova N. B., Valtsifer V. A.	Synthesis of hybrid powder sediment-converting powder reagents AgI-MSM-41.....	9
Aleksandrova G. P.	Design of nanoparticles of transition metal oxides with controlled dimensions.....	15
Baghramyán V. V., Knyazyán N. B., Grigoryán T. V., Khazaryán A. A., Arutyunyan V. R., Aslanyan A. M., Kocharyan L. K., Azatyan T. S., Sargsyan A. A.	Synthesis of yttrium orthosilicate by microwave method.....	21
Balabanova E. A., Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G., Polyakova I. G.	Synthesis and investigation of physico-chemical and mechanical properties in the SrO-Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> system.....	27
Barabanova E. V., Kondratev S. E., Ivanova A. I.	Dielectric properties of sodium potassium niobate titanate ceramics.....	33
Belikov M. L., Fokina N. V., Soshina A. S., Safaryan S. A.	Photocatalytic inactivation of bacterial microflora in presence of titanium dioxide-based composites when irradiated with visible light.....	38
Bobreva L. A., Sidorov N. V., Palatnikov M. N.	Investigation of the structural features of crystals LiNbO <sub>3</sub> :Y(0,24):Mg(0,63 wt. %), LiNbO <sub>3</sub> :Y(0,46 wt. %) LiNbO <sub>3</sub> :Mg(0,5 wt. %) from infrared absorption spectra in the region of valence vibrations of OH-groups.....	44
Bogatyreva E. V., Kartasheva A. I.	Optimization of cerium carbonate heat treatment modes.....	50
Bocharova I. V., Kunshina G. B., Efremov V. V.	Synthesis and study of electrochemical characteristics of Ta-doped solid electrolyte Li <sub>7</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>12</sub> .....	54
Vasiliev G. V., Denisova L. T.	Study of the influence on the structure and thermal properties of isovalent substitution of bismuth in titanate with lanthanum Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> .....	60
Vedmid L. B., Fedorova O. M.	Mechanism of the relationship between composition and structure in orthorhombic multiferroics Eu <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (x = 0; 0.15; 0.25).....	64
Velyaev Y. O., Mayorov D. V., Pimenov K. A., Levenchuk D. A.	Modification of the surface of amorphous silicon dioxide by hydrocarbon radicals.....	69
Vereshchagin S. N., Dudnikov V. A., Rabchevsky E. V., Solovyov L. A.	Peculiarities of formation of perovskite-like Ruddlesden — Popper phases based on rare-earth oxides.....	76
Vereshchagina T. A., Kutikhina E. A., Krasitskaya V. V., Frank L. A., Anshits A. G.	Microsphere functional materials for biomedical applications...	82
Volkov S. N., Charkin D. O., Manelis L. S., Kireev V. E., Aksenov S. M.	Search and synthesis of new fluorine-containing borates of mono- and divalent metals.....	88

Grigoryan T. V., Toroyan V. P., Gasparyan L. A., Yeganyan J. R., Manukyan G. G., Knyazyan N. B.	Oxyfluoride germanate systems $Pb_3Ge_2O_7-Me_2O_3-MeF_2$ as a basis for the synthesis of transparent glasses in the IR-region of the spectrum.....	91
Gurin M. S., Shtarev D. S., Syuy A. V., Tselikov G. I., Shichalin O. O., Krishtop V. V.	Features of the synthesis of MAX-phases $Ti_xAlC_{1-x}$ by spark plasma sintering.....	97
Deyneko D. V., Vasin A. A., Aksenov S. M.	New data on local structure features of the solid solution $Ca_9La(PO_4)_{7(1-x)}(VO_4)_{7x} \cdot Eu^{3+}(1\%)$ .....	102
Dementeva E. V., Shakirova A. A., Silanteva E. A., Dementev P. A., Popova T. B., Burakov B. E., Zamoryanskaya M. V.	Synthesis and luminescent properties of $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ and $HfO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ cubic ceramics.....	108
Denisova L. T.	Synthesis, crystal structure and thermodynamic properties of substituted apatites $Pb_{10-x}R(M)_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ (R = La-Ho; M — Bi).....	112
Dolgirev A. V., Krylov A. A., Emelyanova Y. V., Petrova S. A., Buyanova E. S.	Synthesis, attestation and investigation of electroconductive characteristics BIMEVOX-based ceramic (Me = Ca, Cu, Mg, Ni).....	117
Domonov D. P.	Metal-carbon compositions obtained by thermal decomposition of complex compounds.....	122
Ermolaeva J. V., Sharipova M. M., Konysheva E. Yu., Uporov S. A.	Structural and magnetic properties of $R'_{0,5}R''_{0,5}Fe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ (R', R'' = Sm, Eu, and Gd).....	127
Efremov I. N., Biryukova I. V., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N.	Obtaining large-sized non-photorefractive $LiNbO_3:Zn$ crystals by the Chokhralsky method from a melt.....	132
Zarubina A. O., Zhinzhiro V. A., Uflyand I. E.	Preparation of silver nanocomposites by thermolysis of metal-containing monomers.....	138
Ivanets A. I., Pecheoncka D. V., Prozorovich V. G., Kouznetsova T. F.	Effect of doping with $Al^{3+}$ ions on adsorption properties $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$ oxides with spinel structure.....	143
Ivanets A. I., Prozorovich V. G., Bicheva E. S.	Effect of the nature of Ti-containing precursors and conversion conditions to H-form on the adsorption properties of $Li_4Ti_5O_{12}$ and $Li_2TiO_3$ oxides.....	148
Ivanets A. I., Shashkova I. L., Kitikova N. V., Dzikaya A. S.	Study of the immobilization of strontium ions by complex calcium-zirconium and magnesium-zirconium phosphates.....	153
Kabanova N. A.	Oxygen-ionic conductivity in compounds with a hollandite type structure $LnMo_6O_{12}$ (Ln = Pr, Nd).....	157
Kadetova A. V., Palatnikov M. N., Tokko O. V., Prusskii A. I.	The calculation of nonlinear optical characteristics of $LiNbO_3:Zn:Mg$ crystals obtained by direct and homogeneous doping technologies.....	164



<p>Kalacheva M. F., Postnikov A. Yu., Tsarev M. V., Zabavin E. V., Tsareva I. A., Sisyayev A. V., Simanov V. A., Polovinkin P. E., Mokrushin V. V., Zabrodina O. Yu., Selezneva A. D., Sklyarova N. A.</p>	<p>Investigation of properties of aluminum silicate microspheres and evaluation of the permeability coefficient of the walls for helium and hydrogen.....</p>	<p>170</p>
<p>Klimova A. V., Mikhailovskaya Z. A., Buyanova E. S., Petrova S. A.</p>	<p>Electrical conductivity of scheelite-type systems based on calcium and strontium molybdates.....</p>	<p>176</p>
<p>Kolesnikova T. S., Gorbunova M. O., Uflyand I. E.</p>	<p>Use of silver-containing nanocomposites for the determination of iodide ions.....</p>	<p>181</p>
<p>Kopkova E. K., Mayorov D. V.</p>	<p>Sorption capacity of Mg-Al layered double hydroxides with respect to Co (II), Cu (II), Sr (II) and Cs (I) ions.....</p>	<p>186</p>
<p>Koroleva M. S., Krasnov A. G., Piir I. V.</p>	<p>Doping bismuth niobates as an approach to obtaining high-entropy pyrochlores with dielectric properties.....</p>	<p>193</p>
<p>Kotomin S. V., Mityukov A. V.</p>	<p>Deformation properties of highly filled metal-polymer compositions.....</p>	<p>198</p>
<p>Kouznetsova T. F., Kopysh E. A., Kondrashev A. V., Prozorovich V. G., Pechenka D. V., Jumaeva D. J., Ivanets A. I.</p>	<p>Textural properties, silanol ratio, and energy inhomogeneity of the surface of ordered mesoporous silica functionalized by metal cations.....</p>	<p>203</p>
<p>Kouznetsova T. F., Kopysh E. A., Smolskaya P. M., Jumaeva D. J., Ivanets A. I.</p>	<p>Development and search for the functionalities of new organic silica hybrid nanocomposites including chitosan biopolymers in a siloxan framework when their conversion into monodisperse mesoporous silica particles.....</p>	<p>210</p>
<p>Kulevich V. P., Bogdanov A. I., Shmorgun V. G., Kamalov E. R.</p>	<p>Investigation of diffusion interaction processes at the interlayer boundary of explosion welded Ti-NiCr composite.....</p>	<p>216</p>

Научная статья  
УДК 54.052  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.001

## ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ОСАДКОПРЕОБРАЗУЮЩИХ ПОРОШКОВЫХ РЕАГЕНТОВ AgI-MCM-41

**Анастасия Сергеевна Аверкина<sup>1</sup>, Наталья Борисовна Кондрашова<sup>2</sup>, Виктор Александрович Вальцифер<sup>3</sup>**

<sup>1-3</sup>Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия

<sup>1</sup>Anastasiya.Av11@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6833-2867>

<sup>2</sup>kondrashova\_n\_b@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8535-8033>

<sup>3</sup>valtsiferv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8671-739X>

### Аннотация

Предложен метод синтеза гибридного порошкового осадкопреобразующего порошкового реагента AgI-MCM-41 методом пастоформирования. Получены образцы гибридного порошка с различным соотношением [Ag]/[Si]. Проведен сравнительный анализ технических свойств осадкопреобразующих порошков AgI-MCM-41. Изучено влияние синтезированных гибридов в отношении разрушения теплого и переохлажденного туманов.

### Ключевые слова:

гибридные порошковые материалы, диоксид кремния, иодид серебра, искусственные осадки, туманы

### Для цитирования:

Аверкина, А. С. Получение гибридных осадкопреобразующих порошковых реагентов AgI-MCM-41 / А. С. Аверкина, Н. Б. Кондрашова, В. А. Вальцифер // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.001.

Original article

## SYNTHESIS OF HYBRID POWDER SEDIMENT-CONVERTING POWDER REAGENTS AgI-MSM-41

**Anastasiya S. Averkina<sup>1</sup>, Natalya B. Kondrashova<sup>2</sup>, Viktor A. Valtsifer<sup>3</sup>**

<sup>1-3</sup>Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the RAS, Perm, Russia

<sup>1</sup>Anastasiya.Av11@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6833-2867>

<sup>2</sup>kondrashova\_n\_b@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8535-8033>

<sup>3</sup>valtsiferv@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8671-739X>

### Abstract

A method for the synthesis of the AgI-MSM-41 hybrid powder precipitate-forming powder reagent by the past-formation method is proposed. Samples of hybrid powder with different [Ag]/[Si] ratios were obtained. A comparative analysis of the technical properties of AgI-MSM-41 sediment-forming powders has been carried out. The effect of the synthesized hybrids on the destruction of warm and supercooled fogs has been studied.

### Keywords:

hybrid powder materials, silicon dioxide, silver iodide, artificial precipitation, fogs

### For citation:

Averkina, A. S. Synthesis of hybrid powder sediment-converting powder reagents AgI-MSM-41 / A. S. Averkina, N. B. Kondrashova, V. A. Valtsifer // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.001.

### Введение

Технологии искусственного управления осадками предполагают предотвращение чрезвычайной ситуации, связанной с ухудшением метеорологической обстановки [1–11] под воздействием грозových/дождевых облаков, а также теплых и переохлажденных туманов. В технологии искусственного управления осадками наибольшее применение имеют твердофазные порошковые реагенты, позволяющие воздействовать на фазовое состояние молекул воды атмосферы либо приводящие к принудительному осаждению частиц воды за счет их укрупнения и формирования нисходящих потоков [4–7].

Наиболее распространенный реагент — иодид серебра [6–8]. Он имеет ряд существенных ограничений, в том числе отсутствие активности при положительных температурах (что важно в случае теплых туманов), а также отличается низкими техническими свойствами. Улучшение эксплуатационных свойств может быть достигнуто благодаря применению порошков, обладающих высокой сыпучестью

и распыляемостью, — диоксида кремния (различные типы). Поэтому разработка способов синтеза полифункционального материала AgI-MCM-41, который оказывает осадкопреобразующее действие в отношении влаги воздуха, является актуальной задачей.

### Экспериментальная часть

Гибридный порошковый материал AgI-MCM-41 (ГПМ AgI-MCM-41) синтезирован методом пастоформирования (метод «МПФ»): кристаллизация иодида серебра из его предшественников (нитрата серебра и иодида калия) в матрице диоксида кремния с известными текстурно-структурными свойствами. Сам метод пастоформирования представляет собой процесс пропитки готовой кремнеоксидной матрицы коллоидным раствором иодида серебра. В качестве структуроформирующих агентов (темплатов) при получении кремнеоксидной матрицы со структурой пор MCM-41 использован катионогенный ПАВ — цетилтриметиламмония бромид (СТАВ,  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ , Aldrich). Мольные соотношения компонентов синтеза кремнеоксидной матрицы взяты из результатов предыдущих работ [12, 13]: 1 TEOS : 0,2 СТАВ : 3,5  $NH_3$  : 100  $H_2O$  – MCM-41. Гидротермальную смесь кремнеоксидной матрицы MCM-41 перемешивали на магнитной мешалке, затем помещали в автоклав и выдерживали при различных температурах в зависимости от типа кремнеземной матрицы: 100 °C в течение 48 ч. После гидротермальной выдержки матрицу MCM-41 фильтровали, промывали дистиллированной водой, сушили и прокаливали для удаления темплата при температуре 650 °C в течение 5 ч.

В качестве прекурсоров иодида серебра брали нитрат серебра ( $Ag(NO_3)_2$ , 99 %, Sigma Aldrich) и иодид калия (KI, 97 %, Sigma Aldrich). Прекурсоры иодида серебра при получении ГПМ AgI-MCM-41 добавляли в водную суспензию кремнеоксидной матрицы, обеспечивая мольное соотношение  $[Ag]/[Si]$ , равное 0,003, 0,009, 0,020, 0,045 и 0,08. Иодид калия брали в избытке по отношению к нитрату серебра ( $[KI] : [Ag] = 4$ ), гарантируя таким образом полноту протекания реакции.

Физико-химические свойства синтезированных порошков образцов ГПМ AgI-MCM-41 определены инструментальными методами анализа.

Фазовое состояние и структурные свойства гибридных порошковых материалов AgI-MCM-41 определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) при использовании  $CuK_{\alpha}$ -излучения ( $\lambda_{cp} = 1,54 \text{ \AA}$ ). Сканирование проводилось в угловом интервале  $2\theta = 1,4^\circ - 10^\circ$  и  $10^\circ - 80^\circ$  с шагом 0,01–0,005, время накопления сигнала 1,5–2 с. Спектры идентифицировали с использованием картотеки JSPDS. Средний размер кристаллитов определяли по формуле Селякова — Шеррера:  $D = K \lambda / (\beta \cos \theta)$ , где  $K = 0,89$ ;  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ;  $\beta$  — полуширина рефлекса (100), рад.;  $\theta$  — дифракционный угол рефлекса, град.

Текстурные свойства ГПМ определяли методом низкотемпературной сорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США) после дегазации исследуемого материала в вакууме при температуре 90 °C в течение 3 ч. Удельную поверхность образцов ( $S_{вет}$ ) и общий объем пор ( $V_{tot}$ ) определяли методом БЭТ, распределение пор по размерам определяли по изотермам десорбции, используя метод ВЈН в интервале размеров пор 1,7–300 нм.

Технические свойства ГПМ AgI-MCM-41 оценены с помощью методов и методик, установленными нормативными документами Российской Федерации. Исследование активности реагентов при разрушении туманов проводили с помощью специально разработанной в «ИТХ УрО РАН» климатической камеры, представляющей собой герметичную термоизолированную кубическую емкость (объем 8 м<sup>3</sup>) с установленными в ней приборами: источником ультразвукового увлажнения (производительностью 310 мл/ч), генератором распыления ГПМ AgI-SiO<sub>2</sub> (пескоструйный пистолет с диаметром форсунки 2 мм), компрессором (6 бар), лазерными датчиками (датчик положения оптический CDR-10X), регистрирующими рассеивание луча (сопротивление фототранзисторов). Поддержание температурного режима в камере осуществлялось с помощью системы кондиционирования.

### Результаты исследований

Результаты рентгенофазового анализа показали, что во всех синтезированных образцах гибридного осадкопреобразующего порошка AgI-MCM-41 вне зависимости от соотношения  $[Ag]/[Si]$  происходит формирование кристаллического иодида серебра (в том числе и в форме Iodargyrite), о чем свидетельствуют рефлексы, полученные при съемке в области  $2\theta = 10 - 80^\circ$  ( $2\theta = 22 - 25^\circ, 33^\circ, 39^\circ, 43^\circ, 47^\circ$ ). Размеры кристаллитов, рассчитанные по уравнению Селякова — Шеррера составляют 19,34,

32,13, 30,65, 40,01 и 48,69 при соотношении  $[Ag]/[Si]$ , равном 0,003, 0,009, 0,020, 0,045 и 0,08 соответственно.

Исследование ГПМ AgI-SiO<sub>2</sub> методом низкотемпературной сорбции азота показало, что текстурные свойства гибридов определяются текстурными свойствами кремнеоксидной матрицы. По мере увеличения содержания иодида серебра в составе гибрида отмечено уменьшение величины удельной площади поверхности. Основные показатели текстурных свойств для синтезированных ГПМ AgI-MCM-41 приведены в табл. 1.

Для определения возможности реального применения синтезированного гибридного порошкового материала AgI-MCM-41 оценены технические свойства, такие как степень сыпучести, распыляемость и активность в отношении деструкции туманов, различных типов. Сыпучесть порошкового гибрида оценивали по двум показателям — время истечения и угол естественного откоса (согласно рекомендациям Общей фармакопейной статьи 1.4.2.0016.15 «Степень сыпучести порошков»). Распыляемость порошкового реагента может быть косвенно оценена путем определения объемной массы [15]. Результаты определения технических свойств синтезированных гибридов AgI-MCM-41 представлены в табл. 2. В ходе проведения экспериментов отмечено незначительное изменение сыпучести гибрида по сравнению с исходной кремнеоксидной матрицей MCM-41. Также установлено, что по мере увеличения соотношения  $[Ag]/[Si]$  происходит снижение показателя распыляемости, что связано с увеличением массы порошкового реагента.

Таблица 1

Текстурные свойства ГПМ AgI-MCM-41 при различных соотношениях  $[Ag]/[Si]$   
(усредненные значения)

Соотношение $[Ag]/[Si]$ в составе ГПМ AgI-MCM-41	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{tot}}$ , см <sup>3</sup> /г	Размер пор, нм (десорбция)
0,003	877	0,81	3,7
0,009	813	0,82	4,1
0,020	724	0,8	3,9
0,045	449	0,43	4,2
0,080	320	0,37	4,7

Примечание. Для немодифицированной кремнеоксидной матрицы типа MCM-41 определены следующие значения:  $S_{\text{ВЕТ}}$  — 1088 м<sup>2</sup>/г;  $V_{\text{tot}}$  — 0,84 см<sup>3</sup>/г; размер пор (десорбция) — 3,2 нм.

Таблица 2

Технические свойства ГПМ AgI-MCM-41 при различных соотношениях  $[Ag]/[Si]$   
(усредненные значения)

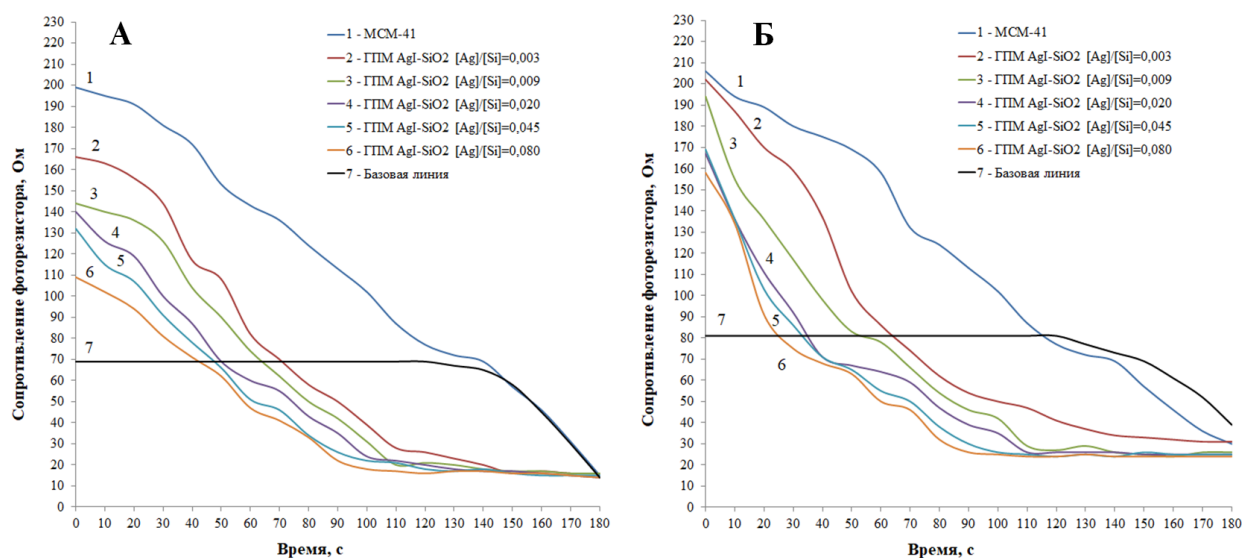
Соотношение $[Ag]/[Si]$ в составе ГПМ AgI-MCM-41	Время истечения, с	Угол естественного откоса $\alpha$ , °	Объемная масса, г/см <sup>3</sup>
0,003	4,4	27,7	0,078
0,009	4,4	27,9	0,096
0,020	4,4	28,2	0,114
0,045	4,3	28,3	0,129
0,080	4,3	28,5	0,141

Примечание. Для немодифицированной кремнеоксидной матрицы типа MCM-41 определены следующие значения: время истечения — 4,6 с;  $\alpha$  — 27,3°; объемная масса — 0,063 г/см<sup>3</sup>.

В специально разработанной «ИТХ УрО РАН» климатической камере исследована активность деструкции различных туманов под действием синтезированных гибридов AgI-MCM-41. Анализ результатов позволил отследить динамику разрушения как переохлажденного (сформированного при -5 °С), так и теплого (сформированного при +5 °С) тумана. Динамика рассеивания тумана представлена на рисунке, на котором базовая линия (линия 7) отражает естественное разрушение тумана без воздействия реагентов.

На основании полученных данных установлено, что образцы синтезированных ГПМ AgI-MCM-41 проявляют эффективность в отношении как переохлажденных, так и теплых туманов. Отмечено, что по мере увеличения соотношения  $[Ag]/[Si]$  в составе осадкопреобразующего реагента

увеличивается активность гибрида в отношении деструкции тумана. Предполагается, что это объясняется увеличением ядер зародышеобразования (в случае переохлажденных туманов) и формированием нисходящих потоков частиц-капель за счет увеличением веса агломерата (в случае теплых туманов).



Динамика разрушения тумана по методу «МПФ» при температурах  $-5^{\circ}\text{C}$  (А) и  $+5^{\circ}\text{C}$  (Б) при использовании ГПМ AgI-MCM-41

## Выводы

Рассмотрен процесс получения осадкопреобразующего реагента AgI-MCM-41 методом пастоформирования, который предполагает проявление свойств исходной кремнеоксидной матрицы.

Установлено, что все образцы синтезированных гибридов AgI-MCM-41 содержат в своем составе кристаллический иодид серебра, в том числе и в форме Iodargyrite, необходимой для зародышеобразования.

Отмечено, что текстурные показатели ГПМ AgI-MCM-41 определяются свойствами исходной кремнеоксидной матрицы, а такой показатель, как величина удельной площади поверхности, имеет обратно пропорциональную взаимосвязь с величиной мольного соотношения  $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$ .

Показано, что синтезированные порошки AgI-MCM-41 близки по техническим свойствам с немодифицированным MCM-41, однако по мере увеличения соотношения  $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$  происходит снижение показателя распыляемости в связи с увеличением веса агломерата гибрида.

Определено, что синтезированные гибридные порошковые материалы проявляют активность в отношении теплых и переохлажденных туманов, что связано с интенсификацией нисходящих потоков движения и процесса льдообразования. Таким образом, отмечено, что синтезированные гибриды AgI-MCM-41 проявляют несколько механизмов воздействия на влагу атмосферы и могут использоваться в качестве осадкопреобразующих реагентов в технологиях искусственного управления осадками.

## Список источников

1. Фролов А. В. // Труды VII Всероссийского метеорологического съезда. Санкт-Петербург, 2014. С. 9–31.
2. Козлова. Н. А. Оценка ресурсов облачности над Центральным районом Европейской территории России в задачах активных воздействий : дис. ... канд. геогр. наук. СПб., 2019. 172 с.
3. Труды Военно-космической академии имени А.Ф. Можайского / А. П. Доронин [и др.]; ФГБВОУ ВО «Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского» МО РФ. СПб., 2014. С. 125–134.
4. Очерки и истории активных воздействий на метеорологические процессы в СССР и на постсоветском пространстве М. Ч. Залиханов [и др.]. СПб.: РГГМУ, 2017. 352 с.

5. Современная концепция метеозащиты мегаполисов методами активных воздействий // Метеорология и гидрология / Б. П. Колосков [и др.]. 2010. № 8. С. 21–32.
6. Частухин А. В. Экспериментальные и теоретические исследования эффективности применения реагентов для воздействия на облака и туманы : дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 2018. 132 с.
7. Ice nucleation efficiency of AgI: review and new insights / C. Marcolli [et al.] // Atmos. Chem. Phys. 2016. Vol. 16, I. 14. P. 8915–8937.
8. The Many Faces of Heterogeneous Ice Nucleation: Interplay Between Surface Morphology and Hydrophobicity / M. Fitzner [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2015. Vol. 137, I. 42 P. 13658–13669.
9. Колосков Б. П. Планирование и физико-статистическая оценка эффективности искусственного регулирования осадков методами активных воздействий : дис. ... докт. физ.-мат. наук. Нальчик, 2010. 312 с.
10. Калов Х. М. Физические основы, методы и средства активных воздействий на грозово-градовые облака и туманы. Нальчик, 2010. 219 с.
11. Бедило М. В., Заворотный А. Г., Неровных А. Н. Опасные природные процессы. М., 2020. 308 с.
12. Яхонтов А. Д. Курс взрывчатых веществ. М. ; Л. ; Новосибирск: Госгориздат, 1933. 245 с.
13. Effect of organic-silane additives on textural-structural properties of mesoporous silicate materials / N. B. Kondrashova [et al.] // Microporous Mesoporous Mater. 2012. Vol. 153, I. 5. P. 275–281.
14. Модифицированные мезопористые материалы МСМ-48 и их сорбционная способность по отношению к ионам цветных металлов / Т. Д. Батуева [и др.] // ЖПХ. 2017. Т. 90, № 11. С. 1746–1752.
15. Мурашкина И. А., Аксенова Г. И., Васильев И. Б. Порошки: учеб. пособие. Иркутск, 2013. 50 с.

## References

1. Frolov A. V. *Trudy VII Vserossijskogo meteorologicheskogo s"ezda*. [Proceedings of the VII All-Russian Meteorological Congress]. Saint-Petersburg, 2014, pp. 9–31. (In Russ.).
2. Kozlova N. A. *Ocenivanie resursov oblachnosti nad Central'nym rajonom Evropejskoj territorii Rossii v zadachah aktivnyh vozdeystvij*. Diss. kand. geogr. nauk. [Estimation of cloud resources over the Central region of the European Territory of Russia in the tasks of active impacts. PhD (Geography) diss.]. Saint-Petersburg, 2019, 172 p.
3. Doronin A. P., Kozlova N. A., Petrochenko V. M., Tolstobrova N. B. *Trudy Voenno-kosmicheskoy akademii imeni A.F. Mozhajskogo. FGBVOU VO «Voenno-kosmicheskaya akademiya imeni A.F. Mozhajskogo» MO RF* [Coll. Proceedings of the A.F. Mozhaisky. Saint-Petersburg, 2014, pp. 125–134. (In Russ.).
4. Zalikhanov M. Ch., Shchukin G. G., Dyadyuchenko V. N., Fedchenko L. M., Korneev V. P., Stasenko V. N., Ugryumov A. I. *Ocherki i istorii aktivnyh vozdeystvij na meteorologicheskie processy v SSSR i na postsovetском prostranstve* [Essays and histories of active influences on meteorological processes in the USSR and in the post-Soviet space]. Saint-Petersburg, 2017, 352 p.
5. Koloskov B. P., Korneev V. P., Petrov V. V., Beryulev G. P., Danelyan B. G. *Sovremennaya koncepciya meteozashchity megapolisov metodami aktivnyh vozdeystvij* [Modern concept of weather protection of megacities by methods of active influences]. *Meteorologiya i gidrologiya* [Meteorology and Hydrology], 2010, No. 8, pp. 21–32. (In Russ.).
6. Chastukhin A. V. *Eksperimental'nye i teoreticheskie issledovaniya effektivnosti primeneniya reagentov dlya vozdeystviya na oblaka i tumany*. Diss. kand. fiz.-mat. nauk [Experimental and theoretical studies of the effectiveness of reagents for exposure to clouds and fogs. PhD (Phys.-Math.) diss.]. Nalchik, Roshydromet, 2018, 132 p.
7. Marcolli C., Nagare B., Welti A., Lohmann U. Ice nucleation efficiency of AgI: review and new insights. *Atmos. Chem. Phys.*, 2016, Vol. 16, I. 14, pp. 8915–8937.
8. Fitzner M., Sossio G. C., Cox S. J., Michaelide A. The Many Faces of Heterogeneous Ice Nucleation: Interplay Between Surface Morphology and Hydrophobicity. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, Vol. 137, I. 42, pp. 13658–13669.
9. Koloskov B. P. *Planirovanie i fiziko-statisticheskaya ocenka effektivnosti iskusstvennogo regulirovaniya osadkov metodami aktivnyh vozdeystvij*. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Planning and physical and statistical evaluation of the effectiveness of artificial regulation of precipitation by methods of active influences. Dr. Sci. (Phys.-Math.) diss.]. Nalchik, 2010, 312 p.
10. Kalov Kh. M. *Fizicheskie osnovy, metody i sredstva aktivnyh vozdeystvij na grozovo-gradovye oblaka i tumany* [Physical bases, methods and means of active influence on thunderclouds and fogs], Nalchik, 2010, 219 p.
11. Bedilo M. V., Zavorotny A. G., Nerovnyh A. N. *Opasnye prirodnye yavleniya* [Dangerous natural processes]. Moscow, 2020, 308 p.
12. Yakhontov A. D. *Kurs vzryvchatykh veshestv* [Explosives course]. Moscow, Leningrad, Novosibirsk, 1933, 245 p.
13. Kondrashova N. B., Saenko E. V., Lebedeva I. I., Valtsifer V. A., Strelnikov V. N. Effect of organic-silane additives on textural-structural properties of mesoporous silicate materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, Vol. 153, No. 5, pp. 275–281.

14. Batueva T. D., Kondrashova N. B., Kuzmicheva N. D., Tiunova T. G., Shcherban M. G. Modificirovannye mezoporistye materialy MSM-48 i ih sorbcionnaya sposobnost' po otnosheniyu k ionam cvetnyh metallov [Modified mesoporous materials MCM-48 and their sorption capacity with respect to non-ferrous metal ions]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2017, Vol. 90, No. 11, pp. 1746–1752. (In Russ.).
15. Murashkina I. A., Aksenova G. I., Vasiliev I. B. *Poroshki* [Powders]. Irkutsk, 2013, 50 p.

#### *Информация об авторах*

**А. С. Аверкина** — аспирант, младший научный сотрудник, лаборатория многофазных дисперсных систем;

**Н. Б. Кондрашова** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория многофазных дисперсных систем;

**В. А. Вальцифер** — доктор технических наук, профессор, заместитель директора по научной работе.

#### *Information about the authors*

**A. S. Averkina** — Post Graduate Student, Junior Researcher, Laboratory multiphase disperse systems;

**N. B. Kondrashova** — PhD (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory multiphase disperse systems;

**V. A. Valtsifer** — Dr. Sc. (Engineering), Professor, Deputy Director for research.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Обзорная статья  
УДК 541.183.2.678  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.002

## ДИЗАЙН НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАЗМЕРНОСТЬЮ

**Галина Петровна Александрова**

*Иркутский институт химии СО РАН, Иркутск, Россия*  
alex@irioch.irk.ru

### Аннотация

Представлены обобщенные экспериментальные данные влияния условий синтеза на структурные особенности наночастиц (НЧ) оксидов переходных металлов MeO в полимерной матрице, синтезированных методом химической конденсации. Процесс синтеза включает взаимодействие водных растворов солей металлов варьируемой концентрации со щелочами в присутствии водного раствора природного полисахарида арабиногалактана. Контролируемый рост оксидных наночастиц достигался инкапсуляцией формирующихся НЧ в матрицу полисахарида. Структурные свойства полученных образцов были проанализированы с помощью РСЭДМА, рентгеновской дифракции, ИК- и УФ-спектроскопии и электронной микроскопии ПЭМ и СЭМ.

### Ключевые слова:

наночастицы, нанокomпозиты, переходные металлы, арабиногалактан

### Для цитирования:

Александрова, Г. П. Дизайн наночастиц оксидов переходных металлов с контролируемой размерностью / Г. П. Александрова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 15–20. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.002.

Original article

## DESIGN OF NANOPARTICLES OF TRANSITION METAL OXIDES WITH CONTROLLED DIMENSIONS

**Galina P. Aleksandrova**

*Irkutsk Institute of Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia*  
alex@irioch.irk.ru

### Abstract

The paper presents generalized experimental data on the influence of synthesis conditions on the structural features of MeO transition metal oxide nanoparticles in a polymer matrix synthesized by chemical condensation. The synthesis process includes the interaction of aqueous solutions of metal salts of varying concentrations with alkalis in the presence of an aqueous solution of the natural polysaccharide arabinogalactan. Controlled growth of oxide nanoparticles was achieved by encapsulation of emerging NPs in a polysaccharide matrix. The structural properties of the obtained samples were analyzed using X-ray diffraction, IR and UV spectroscopy, and TEM and SEM electron microscopy.

### Keywords:

nanoparticles, nanocomposites, transition metals, arabinogalactan

### For citation:

Aleksandrova, G. P. Design of nanoparticles of transition metal oxides with controlled dimensions // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 15–20. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.002.

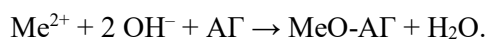
Исследования наночастиц оксидов переходных металлов стали привлекательными благодаря уникальным превосходящим свойствам этих металлов по сравнению с объемными материалами. Соединения биогенных металлов достаточно давно и широко используются для создания лекарственных препаратов и диагностических средств.

Целый ряд переходных металлов включен в процессы метаболизма: кобальт, никель, медь и марганец участвуют в гормональной регуляции организма и входят в состав ключевых ферментов [1]. В последние два десятилетия в большом количестве появились публикации, касающиеся различных аспектов именно нанодисперсных оксидных материалов, в том числе оксидов кобальта, никеля, цинка и висмута, — их химического синтеза [2–4], исследования свойств, изучения поверхности и тестирования биологической активности *in vitro* и *in vivo* [5–6]. Для повышения терапевтической действенности препаратов переходных металлов необходимо увеличение биодоступности существующих лекарственных форм. Этого можно достичь путем создания наноструктурированных



субстанций на основе биосовместимых матриц для адресной доставки фармакофорных оксидов требуемых металлов в органы-мишени. Ранее показано, что железо можно ввести в организм в виде производного арабиногалактана (АГ), взаимодействующего с асиалогликопротеиновыми рецепторами клетки с высвобождением терапевтического средства внутри данной клетки [7]. Мы предположили, что и другие необходимые биогенные металлы аналогичным образом можно доставить в организм, поэтому нами создан ряд нанобиокомпозитов (НК) с оксидами переходных металлов (MeO) с использованием структурных фрагментов матрицы арабиногалактана.

**Общая концепция создания наноструктурированных биокомпозитов.** Разработанная нами общая стратегия наноразмерного синтеза [8] была реализована при поиске и оптимизации экспериментальных условий создания многофункциональных водорастворимых нанобиокомпозитов с металлоксидными наночастицами. Нанобиокомпозиты оксидов кобальта (CoO-АГ) [9], никеля (NiO-АГ) [10], меди (CuO-АГ) [11], цинка (ZnO-АГ) [12], марганца (MnO-АГ) [13] и висмута (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-АГ) [14] синтезировали методом химической конденсации частиц новой фазы на наноразмерном уровне путем щелочного гидролиза соответствующих солей в водных растворах [15]. Реакция синтеза нанокompозитов оксидов переходных металлов гидролитическим способом в водном растворе арабиногалактана запускается сдвигом pH в более высокую область при добавлении раствора щелочи NaOH и ускоряется подъемом температуры реакционной смеси до 90 °С. В качестве матрицы, обеспечивающей процесс самоорганизации системы, при котором происходит самосборка наночастиц в упорядоченные наноструктурированные нанокompозиты, использовали полисахарид арабиногалактан. Протекающие процессы можно описать схемой, которая включает водный гидролиз солей и образование гидратированных оксидов металлов Me(II, III) вследствие увеличения pH:



**Роль биосовместимой матрицы в нанокompозитах.** Осаждение гидратированных оксидов металлов должно происходить при pH 8 для Co(II) и Ni(II) и 9 для Mn(II), при pH 5 для Bi(III), однако в присутствии в растворе арабиногалактана этого не происходит даже в щелочной области при pH 10–11. В водном растворе полисахарида происходит ограниченная агрегация образующихся дисперсных молекул оксидов, а также их рост до наноразмерного состояния, прекращаемый взаимодействием их увеличивающейся поверхности с арабиногалактановой матрицей. Очевидно, АГ проявляет способность к стабилизации зародышей кристаллической фазы оксидов на ранней стадии ее возникновения в состоянии наноразмерной дисперсности. Арабиногалактан представляет собой природный полисахаридный полимер, главная цепь которого состоит преимущественно из 1→3 связанных β-D-галактопиранозных остатков, с боковыми ответвлениями при C-6, с различной длиной цепи и разветвленностью [7]. Многочисленные гидроксильные группы полисахарида взаимодействуют с формирующимися НЧ MeO, АГ гидрофилизует их поверхность, тем самым за счет своей гидротропной способности придавая водорастворимость связанным с макромолекулой НЧ и увеличивая их биосовместимость. Полимерная природа матрицы с молекулярной массой M<sub>w</sub>, составляющей 45,3 кДа, обеспечивает равномерную заданную локализацию НЧ в замкнутой пространственной разветвленной структуре [14]. По вышеописанной общей методике с использованием матрицы природного полисахарида АГ была получена большая серия водорастворимых агрегативно устойчивых НК оксидов металлов MeO-АГ, охарактеризованных комплексом современных физико-химических методов анализа.

**Элементный анализ НК.** Энергодисперсионный анализ фиксирует наличие в составе НК оксидов металлов и органического полимерного углеводного стабилизатора (рис. 1). Концентрация металлов в НК была определена с помощью РСЭДМА и атомно-абсорбционной спектроскопии, она варьировалась в интервале 0,5–4,9 % — для Ni, 3,0–5,8 % — для Co, 1,0–2,4 % для Mn, — 3,2–5,4 % для Zn, 1,2–2,9 % — для Cu. Количество Bi в НК составляло 12,5–17,9 %. Содержание оксидов в нанокompозитах, пересчитанное с учетом доли кислорода, варьировалось в пределах 0,6–7,4 % (за исключением висмута, где она достигало 40 %). Во всех исследованных случаях реакции протекают с высоким выходом (80–97 %), а полученные продукты хорошо растворимы в воде, что важно в плане их практического применения. Путем высаживания растворов НК в этанол они могут быть переведены в порошкообразное состояние, что весьма удобно для хранения и транспортировки.

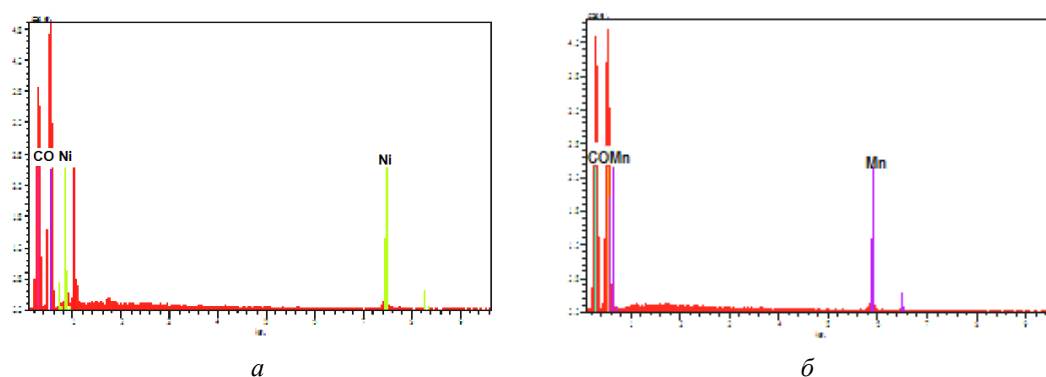


Рис. 1. Вид энергодисперсионных спектров НК оксидов никеля (а) и марганца (б) в матрице АГ

**Морфология НК.** Наноконпозиты оксидов металлов, высаженные из растворов, внешне представляют собой мелкодисперсные порошки различного цвета. Морфология поверхности полученных порошкообразных НК оксидов продемонстрирована на рис. 2. Наиболее типичной микроструктурой изучаемых объектов, окрашенных в бежево-зеленый NiO-АГ, бледный розовый MnO-АГ и бежевый цвет оксид висмута, являются достаточно однородные по размерам гранулы.

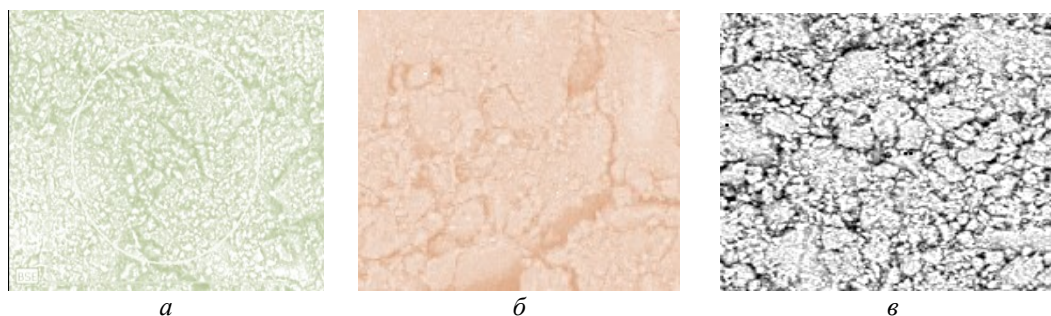


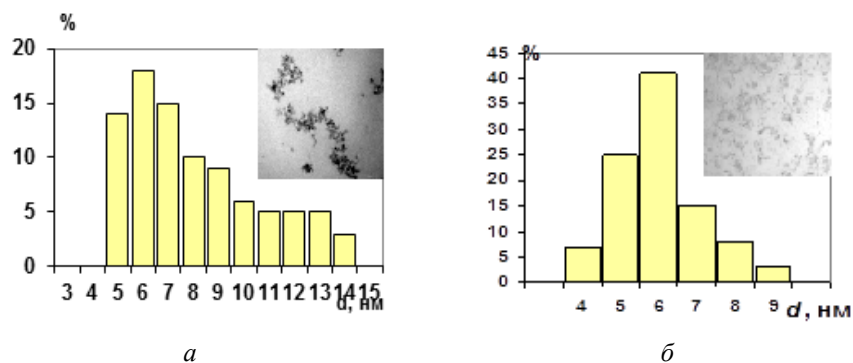
Рис. 2. Морфология поверхности НК оксидов никеля (а) марганца (б) и висмута (в) в матрице АГ

**Спектры поглощения.** Метод электронной спектроскопии был использован для мониторинга реакций получения водорастворимых оксидсодержащих НК с матрицей АГ. У исходного АГ, как и других ПС, поглощение в УФ- и видимой области отсутствует. Электронные спектры поглощения водных растворов наноконпозитов оксидов металлов с АГ в УФ- и видимой области представляют собой широкие малоразрешенные полосы со скрытыми максимумами, плавно ниспадающие в длинноволновую область. Длины волны  $\lambda$  скрытых максимумов поглощения в области плеча НК MeO-АГ составляют 270–330 (CoO-АГ), 270–330 (NiO-АГ), 245–270 (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-АГ), 250–320 (MnO-АГ) и 237–245 нм (CuO-АГ). Рост интенсивности поглощения в области 280–440 нм для ряда НК оксидов металлов при увеличении содержания наночастиц MeO в составе наноконпозитов происходит вследствие известной концентрационной зависимости, ведущей к усилению процесса переноса заряда  $O^{2-} \rightarrow Me^{2+}$  при повышении доли наночастиц в наноконпозите, а также некотором их укрупнении.

Изучение особенностей рефракции водорастворимых наноразмерных оксидов металлов [13] показало, что рефракция НК оксидов переходных металлов зависит как от взаимосвязанного изменения содержания самого арабиногалактана и суммарного содержания оксида металла в наноконпозитах, так и от природы металлов, входящих в состав НК.

**Размеры наночастиц.** Морфология сформированных наночастиц изучена методом просвечивающей электронной микроскопии, что позволило оценить размеры образовавшихся частиц и их расположение друг относительно друга (рис. 3). На микрофото полученные наночастицы имеют строго определенную форму: они представлены в виде темных однородных округлых частиц, в которых электронная плотность выше, чем у окружающей их светлой области полимера, имеющего значительно более низкую электронную плотность. Так, средний размер НЧ оксидов висмута составляет 7 нм при содержании в образце 12,5 % Bi. Распределение наночастиц по размерам в НК

является контролируемым, мономодальным и достаточно узким. Например, в представленном образце доля НЧ оксидов висмута с размерами в интервале 5–7 нм составляет 83 %. Средний диаметр наночастиц NiO равен 10,3 нм, они имеют узкое распределение дисперсности: доля частиц с размерами 5–9 нм составляет 74 %. Расстояние между частицами сопоставимо с их диаметром, превышает его в несколько раз, из чего следует, что оксидные частицы пространственно разделены.



**Рис. 3.** Микрофотографии ТЭМ наночастиц и гистограммы распределения по размерам в нанокompозитах: *а* — NiO-АГ (4,9 % Ni) и *б* — Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-АГ (12,5 % Bi)

**Рентгенодифракционный анализ.** Установлено, что НК оксидов металлов MeO-АГ имеют двухфазную аморфно-кристаллическую структуру [10, 15]. Дифрактограммы НК, снятые в интервале углов  $2\theta = 5\text{--}70^\circ$  характеризуются наличием интенсивного широкого гало в области углов  $2\theta = 16\text{--}22^\circ$  с максимумом интенсивности при  $18,2^\circ$ , что свидетельствует о присутствии в НК арабиногалактана в рентгеноаморфном состоянии [8, 15]. Наличие на дифрактограммах в интервале углов  $2\theta$  15–60° нескольких уширенных рефлексов 111, 200, 220, характерных для дифракционных картин гидратированных оксидов никеля, кобальта или висмута, убедительно указывает на формирование в НК высокодисперсных оксидов металлов в матрице АГ. Это доказывает, что полученные НК являются наноструктурированными объектами, содержащими наночастицы оксидов металлов с соответствующей кристаллической решеткой, диспергированные в аморфной органической матрице.

**ИК-спектроскопия.** Показано, что при формировании исследованных наноразмерных оксидов металлов MeO они химически взаимодействуют с матрицей биополимера АГ. В ИК-спектрах НК MeO-АГ зафиксированы сигналы, характеризующие органическую матрицу арабиногалактана [ $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3422 (ОН), 2920 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> и CH), 1642 (H<sub>2</sub>O), 1375, 1216, 1147–1077 (C–O), 886–776 (β-гликозидная связь)] и наличие связи O–Me. Различия в спектрах исходного АГ и НК MeO-АГ наблюдались в области 1100–400 см<sup>-1</sup>. В этой области присутствуют низкоинтенсивные полосы характеристических частот колебаний связей Bi–O при 1076, 877, 790, 776, 569 см<sup>-1</sup>; связей Mn–O при 1077, 1041, 571, 436 см<sup>-1</sup>. Для НК CoO-АГ и NiO-АГ установлено, что наиболее чувствительными к структурным особенностям НК являются линии в области спектра 800–1200 см<sup>-1</sup>, обусловленные деформационными колебаниями O–H-групп, координированных с металлами, отличающиеся по интенсивности от таковых линий в спектре исходного АГ. Характер связывания предположительно заключается во взаимодействии между энергонасыщенной поверхностью наночастиц и гидроксильными группами АГ [14].

**Заключение.** Таким образом, в рамках общей концепции создания наноструктурированных функциональных материалов синтезированы нанокompозиты оксидов переходных металлов кобальта, никеля, марганца, цинка, меди и висмута из соответствующих прекурсоров с использованием матрицы природного полисахарида арабиногалактана.

Разработанная методология применима к получению большого числа оксидов с некоторыми вариациями для конкретных оксидов, зависящими от природы металла. Особенность НК оксидов переходных металлов, полученных предложенной вариацией конденсационного способа, заключается в том, что они характеризуются однородным фазовым составом, узким распределением дисперсности частиц, водорастворимостью и повышенной биосовместимостью.

Новые нанобиокомпозиты могут найти широкое применение как системы доставки фармакофоров в медицине и биологии и в качестве многофункциональных оптических материалов.

#### Список источников

1. Микроэлементозы человека / А. П. Авцын [и др.]. М.: Медицина, 1991. 496 с.
2. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин [и др.] // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 6. С. 539–574.
3. Biotests and Biosensors for Ecotoxicology of Metal Oxide Nanoparticles: A Minireview / A. Kahru [et al.] // Sensors. 2008. Vol. 8. P. 5153–5170.
4. Гервальд А. Ю., Грицкова И. А., Прокопов Н. И. Синтез магнитосодержащих полимерных микросфер // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 3. С. 249–260.
5. Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics / G. Chen [et al.] // Chem. Rev. 2014. Vol. 114, No 10. P. 5161–5170.
6. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications / S. Laurent [et al.] // Chem. Rev. 2008. Vol. 108, No. 6. P. 2004–2010.
7. Структура и иммуномодулирующее действие арабиногалактана лиственницы сибирской и его металлопроизводных / В. И. Дубровина [и др.]. Иркутск: Аспринт, 2007. 145 с.
8. Нанобиокомпозиты благородных металлов на основе арабиногалактана: получение и строение / Б. Г. Сухов [и др.] // Журнал структурной химии. 2007. Т. 48, № 5. С. 979–984.
9. Дизайн оптически активных наноразмерных оксидов переходных металлов с иммунокорректирующими свойствами / Г. П. Александрова [и др.] // Четвертый научный форум «Новые материалы и перспективные технологии». 2018. С. 8–12.
10. Александрова Г. П., Сапожников А. Н., Сухов Б. Г. Наноразмерные оксиды кобальта и никеля с оптической активностью // VII Всерос. конф. по наноматериалам. 2020. С. 246–247.
11. Создание нанокompозитов меди с перспективной антимикробной активностью / Г. П. Александрова [и др.] // Новые материалы и перспективные технологии: Пятый междисциплинарный научный форум. 2019. С. 37–41.
12. Синтез и характеристика нанокompозитов ZnO-арабиногалактан. Новые материалы и перспективные технологии / Г. П. Александрова [и др.] // Пятый междисциплинарный научный форум. 2019. С. 32–36.
13. Александрова Г. П., Сухов Б. Г., Трофимов Б. А. Особенности рефракции водорастворимых наноразмерных оксидов переходных металлов // Материалы V Междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы — 2016: Беларусь — Россия — Украина». Минск, 2016. С. 217–220.
14. Нанобиокомпозиты фармакофорных оксидов железа и висмута с участием матрицы арабиногалактана / Г. П. Александрова [и др.] // ЖОХ. 2020. Т. 90, № 4. С. 619–629.
15. Магнитная активность наноструктурированных биополимерных наномангнетиков / Г. П. Александрова [и др.] // Известия АН. Сер. Хим. 2010. № 12. С. 2261–2265.

#### References

1. Avtsyn A. P., Zhavoronkov A. A., Rish M. A., Stochkova L. S. *Mikroelementozy cheloveka*. [Human microelementoses]. Moscow, Medicine, 1991, 496 p.
2. Gubin S. P., Koksharov Yu. A., Khomutov G. B., Yurkov G. Yu. Magnitnye nanochasticy: metody polucheniya, stroenie i svoystva [Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties]. *Uspekhi himii* [Russ. Chem. Rev.], 2005, Vol. 74 (6), pp. 489–520.
3. Kahru A., Dubourguier H. C., Blinova I., Ivask A., Kasemets K. Biotests and Biosensors for Ecotoxicology of Metal Oxide Nanoparticles: A Minireview. *Sensors*, 2008, Vol. 8, pp. 5153–5170.
4. Gervald A. Yu., Gritskova I. A., Prokopov N. I. Sintez magnitsoderzhashchih polimernyh mikrosfer [Synthesis of magnetic polymeric microspheres]. *Uspekhi himii* [Russ. Chem. Rev.], 2010, Vol. 79 (3), pp. 219–229.
5. Chen G., Qiu H., Prasad P., Chen X. Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics. *Chem. Rev.*, 2014, Vol. 114, No. 10, pp. 5161–5170.
6. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem. Rev.*, 2008, Vol. 108, No. 6, pp. 2004–2010.
7. Dubrovina V. I., Medvedeva S. A., Vityazeva S. A., Kolesnikova O. B., Aleksandrova G. P., Gutsol L. O., Grishchenko L. A., Chetveryakova T. D. *Struktura i immunomoduliruyushchee dejstvie arabinogalaktana listvennicy sibirskoj i ego metalloproduzvodnyh* [Structure and immunomodulatory action of Siberian larch arabinogalactan and its metal derivatives]. Irkutsk, 2007, 145 p.

8. Sukhov B. G., Aleksandrova G. P., Grishchenko L. A., Feoktistova L. P., Sapozhnikov A. N., Proidakova O. A., T'Kov A. V., Medvedeva S. A., Trofimov B. A. Nanobiokompozity blagorodnyh metallov na osnove arabinogalaktana: poluchenie i stroenie [Nanobiocomposites of noble metals based on arabinogalactan: preparation and properties]. *Zhurnal strukturnoj himii* [*J. Structural Chemistry*], 2007, Vol. 48, No. 5, pp. 922–927. (In Russ.).
9. Aleksandrova G. P., Sapozhnikov A. N., Dubrovina V. I., Sukhov B. G., Trofimov B. A. Dizajn opticheski aktivnyh nanorazmernykh oksidov perekhodnykh metallov s immunokorregiruyushchimi svojstvami [Design of optically active nanosized transition metal oxides with immunocorrective properties]. *Chetvyyj nauchyj forum "Novye materialy i perspektivnye tekhnologii"* [4th interdiscipl. scientific forum New materials and advanced technologies], 2018, pp. 8–12. (In Russ.).
10. Alexandrova G. P., Sapozhnikov A. N., Sukhov B. G. Nanorazmernye oksidy kobal'ta i nikelya s opticheskoj aktivnost'yu [Nanosized oxides of cobalt and nickel with optical activity]. *VII Vserossiyskaya konferenciya po nanomaterialam* [VII All-Russian Conference on Nanomaterials], 2020, pp. 246–247. (In Russ.).
11. Aleksandrova G. P., Sapozhnikov A. N., Sukhov B. G., Trofimov B. A. Sozдание nanokompozitov medi s perspektivnoj antimikrobnoy aktivnost'yu. Novye materialy i perspektivnye tekhnologii [Creation of copper nanocomposites with promising antimicrobial activity. New materials and advanced technologies]. *Pyatyj mezhdisciplinarnyj nauchnyj forum* [5th interdiscipl. scientific forum], 2019, pp. 37–41. (In Russ.).
12. Aleksandrova G. P., Sapozhnikov A. N., Sukhov B. G., Trofimov B. A. Sintez i harakterizaciya nanokompozitov ZnO-arabinogalaktan. Novye materialy i perspektivnye tekhnologii [Synthesis and characterization of ZnO-arabinogalactan nanocomposites. New materials and advanced technologies], *Pyatyj mezhdisciplinarnyj nauchnyj forum* [5th interdiscipl. scientific forum], 2019, pp. 32–36. (In Russ.).
13. Aleksandrova G. P., Sukhov B. G., Trofimov B. A. Osobennosti refrakcii vodorastvorimyh nanorazmernykh oksidov perekhodnykh metallov [Features of refraction of water-soluble nanosized oxides of transition metals]. *Materialy V Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii "Nanostrukturnye materialy — 2016: Belarus' — Rossiya — Ukraina"* [V Intern. scientific conf. Nanostructural materials — 2016: Belarus — Russia — Ukraine (NANO-2016)]. Minsk, 2016, pp. 217–220. (In Russ.).
14. Aleksandrova G. P., Sukhov B. G., Trofimov B. A., Sapozhnikov A. N., Boymirzaev A. S. Nanobiokompozity farmakofornykh oksidov zheleza i vismuta s uchastiem matricy arabinogalaktana [Nanobiocomposites of pharmacophoric iron and bismuth oxides with arabinogalactan matrix]. *Zhurnal organicheskoy himii* [Russ. J. Gen. Chem.], 2020, Vol. 90, No. 4, pp. 672–679.
15. Aleksandrova G. P., Grishchenko L. A., Bogomyakov A. S., Sukhov B. G., Ovcharenko V. I., Trofimov B. A. Magnitnaya aktivnost' nanostrukturirovannykh biopolimernykh nanomagnetikov [Magnetic activity of nanostructured biopolymeric nanomagnets]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya Himicheskaya* [Russ. Chem. Bull.], 2010, Vol. 59, No. 12, pp. 2318–2322. (In Russ.).

#### **Информация об авторе**

**Г. П. Александрова** — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

#### **Information about the author**

**G. P. Aleksandrova** — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья  
УДК 541.45:666.151  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.003

## ПОЛУЧЕНИЕ ОРТОСИЛИКАТА ИТТРИЯ МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

**Володя Вазгенович Баграмян<sup>1</sup>, Николай Бабкенович Князян<sup>2</sup>, Татевик Васаковна Григорян<sup>3</sup>, Алхас Агабековна Казарян<sup>4</sup>, Венера Рафиковна Арутюнян<sup>5</sup>, Аида Мартиновна Асланян<sup>6</sup>, Лида Камоевна Кочарян<sup>7</sup>, Татьяна Сергеевна Азатян<sup>8</sup>, Анаит Александровна Саргсян<sup>9</sup>**  
<sup>1–9</sup>Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН Республики Армения, г. Ереван  
**Автор, ответственный за переписку: Володя Вазгенович Баграмян, v\_bagramyan@mail.ru**

### Аннотация

Разработан микроволновый метод синтеза ортосиликата иттрия. Определены характеристики синтезированного продукта. На основе физико-химических исследований установлено, что микроволновый синтез ортосиликата иттрия из водорастворимых солей исходных компонентов способствует образованию нанодисперсного порошка ортосиликата иттрия. При температуре 1000 °С получается кристаллическая фаза ортосиликата иттрия состава  $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$ .

### Ключевые слова:

микроволновая обработка, ортосиликат иттрия, кристаллические фазы, высокотемпературные покрытия

### Для цитирования:

Получение ортосиликата иттрия микроволновым методом / В. В. Баграмян [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 21–26. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.003.

Original article

## SYNTHESIS OF YTTRIUM ORTHOSILICATE BY MICROWAVE METHOD

**Volodya V. Baghrmian<sup>1</sup>, Nikolaj B. Knyazyan<sup>2</sup>, Tatevik V. Grigoryan<sup>3</sup>, Alxas A. Khazaryan<sup>4</sup>, Venera R. Arutyunyan<sup>5</sup>, Aida M. Aslanyan<sup>6</sup>, Lida K. Kocharyan<sup>7</sup>, Tatyana S. Azatyan<sup>8</sup>, Anahit A. Sargsyan<sup>9</sup>**  
<sup>1–9</sup>M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of the Republic of Armenia, Yerevan  
**Corresponding author: Volodya Vazgen Baghrmian, v\_bagramyan@mail.ru**

### Abstract

A microwave method for the synthesis of yttrium orthosilicate has been developed. The characteristics of the synthesized product are determined. On the basis of physical and chemical studies, it has been established that the microwave synthesis of yttrium orthosilicate from water-soluble salts of the initial components promotes the formation of nanodispersed powder of yttrium orthosilicate. At a temperature of 1000 °C, crystalline phases of yttrium orthosilicate of the composition  $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$  is obtained.

### Keywords:

microwave treatment, yttrium orthosilicate, crystalline phases, high temperature coatings

### For citation:

Synthesis of yttrium orthosilicate by microwave method / V. V. Baghrmian [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 21–26. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.003.

В настоящее время без новых материалов невозможно развитие многих отраслей промышленности — авиационной, электроэнергетики, машино- и приборостроения, строительства, медицины, электроники и др. В частности, композиционные материалы на основе карбида кремния, армированные углеродными волокнами, отличаются высокими прочностными характеристиками, жаропрочностью, легким весом, что позволяет использовать их в авиации и космической технике в качестве высокотемпературных конструкционных материалов [1–4]. Однако существенным недостатком при эксплуатации композитов на основе C/SiC в окислительной среде является выгорание углерода уже при температурах выше 400 °С. Возможным способом решения этой проблемы является разработка составов защитных высокотемпературных покрытий и новых керамоматричных материалов на основе силикатов иттрия.

Материалы на основе силикатов иттрия обладают высокой жаропрочностью, повышенной износостойкостью, низкой плотностью и механической прочностью, что позволяет использовать их

в авиации и космической технике в качестве высокотемпературных конструкционных материалов, для изготовления элементов газовых турбин, дизельных двигателей, теплообменников, в триботехнике, в медицине и др. [5–10]. Получение таких материалов по традиционной технологии твердофазового спекания осуществляется при температурах выше 1500–1600 °С и требует значительных энергетических затрат. В связи с этим в последнее время возрастает интерес к новым методам получения материалов с целью снижения энергетических затрат и оптимизации технологических процессов. Перспективным методом является микроволновая (МВ) химия, которая открывает новые возможности в технологии синтеза [11–12]. Микроволновая 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 ортосиликата иттрия высокой дисперсностью.

### Экспериментальная часть

Для синтеза ортосиликата иттрия использованы растворы  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  марки «хч» и силиката натрия, полученного гидротермально-микроволновым методом [13]. Синтез ортосиликата иттрия ( $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ) 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 иттрия (0,5 моль/л) и 300 мл силиката натрия (0,5 моль/л), температура реакции — 95–100 °С, время — 30 мин. Исходные вещества взяты в молярных соотношениях 2:3 с целью получения соединения состава  $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$ . Полученный осадок — ортосиликат иттрия — отфильтровывали и многократно промывали дистиллированной водой (70–80 °С) для удаления ионов  $Na^+$  и  $NO_3^-$  и сушили при 115–120 °С.

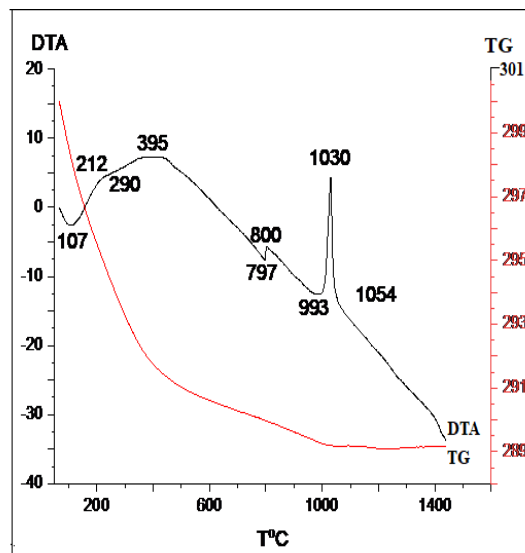
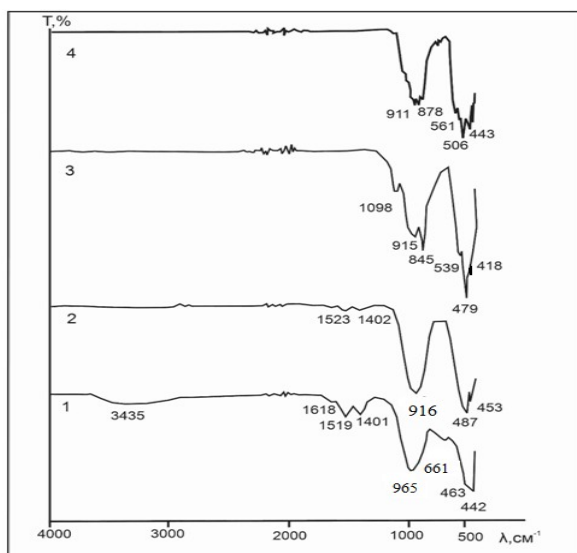
Для получения кристаллической фазы ортосиликата иттрия проводили термообработку образцов в электрической печи марки LHT 08/17 фирмы Nabertherm при температурах 800, 1000 и 1300 °С в течение 2 ч. Состав исходных и конечных продуктов определяли физико-химическими методами анализа (весовым, спектроскопическим, фотоколориметрическим, пламенно-фотометрическим). Рентгенофазовый анализ проводили порошковым методом на дифрактометре URD 63, CuK $\alpha$ -излучение, дифференциально-термический и термогравиметрический анализы — на приборе «Дериватограф» Q 1500. ИК-спектры образцов в области 400–4000  $cm^{-1}$  получены на Фурье ИК-спектрометре Cary 630.

### Результаты и обсуждение

Микроволновым методом из растворов нитрата иттрия и силиката натрия синтезирован ортосиликат иттрия. Он представляет собой белый, тонкодисперсный порошок. Химический анализ показал, что состав полученного вещества соответствует эмпирической формуле  $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$ , влажность — 75–80 %, а после сушки — до 5 %. Рентгенофазовый и ИК-спектроскопический анализы показали, что синтезировано мелкодисперсное аморфное химическое соединение — ортосиликат иттрия. ИК-спектры синтезированных образцов представлены на рис. 1.

Как видно из приведенных кривых (рис. 1), наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 965, 916, 915 и 911  $cm^{-1}$ , которые смещены от полос валентных колебаний связей Si-O-Si, которые в спектрах диоксида кремния поглощают в области 1000–1200  $cm^{-1}$  с максимумом 1100  $cm^{-1}$ . Смещение основной полосы поглощения связи Si-O-Si в низкочастотную область, свидетельствующее об искажении тетраэдров  $SiO_4$ , обусловлено воздействием ионов Y на тетраэдр  $SiO_4$  вследствие образования Y-O-Si связей. Полосы поглощения в области 420–450  $cm^{-1}$  относят к деформационным колебаниям связей Si-O, а в области 442–506  $cm^{-1}$  — к валентным колебаниям связей Y-O-Si. При термообработке с повышением температуры наблюдается уменьшение энергии связей Si-O-Si, о чем свидетельствует смещение полос поглощения от 965 до 911, 845 и 878  $cm^{-1}$ , а частота валентных колебаний связи Y-O увеличивается от 442 до 506  $cm^{-1}$ . Термообработка образцов при 1000 и 1300 °С вследствие образования кристаллической структуры приводит к уменьшению энергии связей Y-O-Si-

и сужению полос поглощения в спектрах (рис. 1, кривые 3 и 4). Исчезает также широкая полоса поглощения ОН-групп воды в области  $3500\text{--}3000$  и  $1618\text{ см}^{-1}$ , присутствующей в спектре синтезированного гидросиликата иттрия (рис. 1, кривая 1).



**Рис. 1.** ИК-спектры высушенных и термообработанных образцов  $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : 1 —  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 —  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 —  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ; 4 —  $1300\text{ }^\circ\text{C}$

**Рис. 2.** Термограмма образцов  $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Термогравиметрический анализ показал образование кристаллической фазы при  $1030\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 2), а экзотермический эффект при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , по всей вероятности, обусловлен перестройкой структуры вследствие удаления гидроксильной воды (или ОН-групп). Картину перестройки структуры аморфного ортосиликата с образованием мелких кристаллических частиц показывает рентгенограмма термообработанного при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  образца — наличие интенсивной широкой полосы (рис. 3, кривая 1). Удаление связанной воды наблюдается вплоть до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Отсутствие ОН-групп в кристаллической фазе ортосиликата иттрия видно на ИК-спектрах (рис. 1, кривые 2, 3, 4). Общее изменение массы образца составляет  $3,7\%$  — при нагреве от комнатной температуры до  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  и  $0,7\%$  — при нагреве от  $790$  до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Образование кристаллической фазы гексагональной структуры ортосиликата иттрия при температуре  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  подтверждает рентгенофазовый анализ (рис. 3). Из рентгенограмм по уравнению Шеррера рассчитан средний диаметр  $D_c$  кристаллических частиц, он находится в пределах  $180\text{--}250\text{ нм}$ .

$$D_c = K\lambda/\beta \cos \theta,$$

где  $K$  — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера);  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения ( $\text{CuK}\alpha$  —  $0,154\text{ нм}$ );  $\beta$  — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах и единицах  $2\theta$ );  $\theta$  — угол дифракции (брэгговский угол). Коэффициент  $K$  зависит от формы частиц: для сферических частиц  $K$  обычно принимают равным  $0,9$ .

Таким образом, микроволновым методом в жидкой фазе синтезирован аморфный гидросиликат иттрия состава  $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Продукт после сушки при температуре  $110\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$  представляет собой мелкий аморфный белый порошок, при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  появляются зародыши кристаллической фазы, которые при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  переходят в гексагональный ортосиликат иттрия  $\text{Y}_4(\text{SiO}_4)_3$  (рис. 3). Согласно известным данным [7, 8], кристаллическая фаза ортосиликата иттрия стабильна при температурах выше  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , однако наши исследования [13–17] 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 реагирующие вещества — взаимодействием электромагнитного поля микроволн и ионов. Таким образом, микроволновый синтез — эффективный метод получения неорганических материалов благодаря сокращению времени и снижению температуры синтеза и кристаллизации.

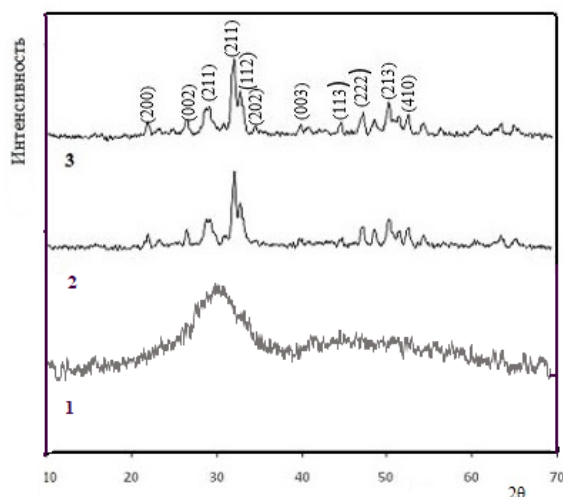


Рис. 3. Рентгенограммы термообработанных образцов  $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$ : 1 — 800 °C; 2 — 1000 °C; 3 — 1300 °C

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке Республики Армения в рамках научного проекта 21Т-1D146.

#### Список источников

1. Oxidation Protection of Ceramic Composites with Carbon Fibre Reinforcement / M. E. Westwood [et al.] // *J. Mater. Sci.* 1996. Vol. 31. P. 1389–1397. <https://doi.org/10.1007/BF00357844>.
2. Warriar K. G., Kumar G. M., Anantha kumar S. Densification and Mechanical Properties of Mullite-SiC Nanocomposites Synthesized Through Sol-gel Coated Precursors // *Bull. Mater. Sci.* 2001. Vol. 24. P. 191–195. doi:10.1007/BF02710100.
3. Garcia E., Miranzo P., Osend M. The Prospect of  $Y_2SiO_5$ -Based Materials as Protective Layer in Environmental Barrier Coatings // *J. Thermal Spray Technology*. 2013. Vol. 22 (5). P. 680–689. doi:10.1007/s11666-013-9917-8.
4. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 7–17.
5. Пат. 2454377 Рос. Федерация. Микрошарики из иттрий-алюмосиликатного стекла для радиотерапии и способ их получения / Сигаев В. Н. [и др.], 2013.
6. Dependence of glass-forming ability on starting compositions in  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  system / L. Wu [et al.] // *Ceramics — Silikáty*. 2011. Vol. 55 (3). P. 228–231.
7. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник / Н. А. Торопов [и др.]. М.; Л.: Наука, 1965. 258 с.
8. Торопов Н. А., Бондарь И. А., Пирютко М. М. Новая кристаллическая модификация ортосиликата иттрия со структурой граната // *ДАН СССР*. 1964. Т. 156, № 3. С. 619–621.
9. Синтез и перспективное применение материалов в системе  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  / Ю. Е. Лебедева [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № S6. С. 59–66. doi:10.18577/2071-9140-2014-0-s6-59-66.
10. Sun Z., Li M., Zhou Y. Recent progress on synthesis, multi-scale structure, and properties of Y-Si-O oxides // *Intern. Materials Rev.* 2014. Vol. 59 (7). P. 357–383. doi:10.1179/1743280414Y.0000000033.
11. Thostenson E. T., Chou T. W. Microwave processing: Fundamentals and application Composites: Part A. 30. 1999. P. 1055–1071. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00020-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00020-2).
12. Hayes V. Microwave synthesis // CEM publishing. 2002. P. 296.
13. Баграмян В. В., Саргсян А. А. Жидкое стекло из горных пород Армении // *Химический журнал Армении*. 2020. Вып. 73, № 2–3. С. 176–193.
14. Optical Properties and Radiation Resistance of Diopside Obtained by Microwave Method / A. A. Sargsyan [et al.] // *J. Contemporary Physics*. 2020. Vol. 55 (1). P. 23–29. <https://doi.org/10.3103/S1068337220010041>.
15. Микроволновый синтез ортосиликата свинца / В. В. Баграмян [и др.] // *Химический журнал Армении*. 2021. Вып. 74, № 3-4. С. 191–199.

16. Баграмян В. В., Саргсян А. А., Казарян А. А. Микроволновый синтез цирконовых пигментов // Химический журнал Армении. 2022. Вып. 75, № 1. С. 7–26.
17. Pure and cerium-doped zinc orthosilicate as a pigment for thermoregulating coatings / V. V. Baghranyan [et al.] // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. P. 4992–4997. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.239>.

## References

1. Westwood M. E., Hayes F. H., Day R. J., Taylor R. Oxidation Protection of Ceramic Composites with Carbon Fibre Reinforcement. *Journal of Materials Science*, 1996, Vol. 31, pp. 1389–1397. <https://doi.org/10.1007/BF00357844>.
2. Warriar K. G., Kumar G. M., Anantha kumar S. Densification and Mechanical Properties of Mullite-SiC Nanocomposites Synthesized Through Sol-gel Coated Precursors. *Bulletin of Materials Science*, 2001, Vol. 24, pp. 191–195, doi:10.1007/BF02710100.
3. Garcia E., Miranzo P., Osend M. The Prospect of  $Y_2SiO_5$ -Based Materials as Protective Layer in Environmental Barrier Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, Vol. 22 (5), pp. 680–689, doi:10.1007/s11666-013-9917-8.
4. Kablov E. N. Strategicheskie napravleniya razvitiya materialov i tehnologii ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategical areas of materials developing and their processing technologies for the period up to 2030]. *Aviacionnie materialy i tehnologii* [Aviation materials and technologies], 2012, No. 5, pp. 7–17. (In Russ.).
5. Sigaev V. N., Goubev N. V., Lotarev S. V., Savinkov V. I., Atroshchenko G. N., Sarkisov P. D., Sinyukov I. V., Levchuk A. B. *Mikroshariki iz itriyalumosilikatnogo stekla dlya radioterapii i sposob ih polucheniya. Patent No. 2454377 Rossijskaya Federaciya* [Yttrium-aluminosilicate glass microballoons for radiotherapy and method for their production]. 2013.
6. Wu L., Liu G., Li J., He B., Yang Z., Chen Y. Dependence of glass-forming ability on starting compositions in  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  system. *Ceramics — Silikáty*, 2011, Vol. 55 (3), pp. 228–231.
7. Toropov N. A. etc. *Diagrammy sostoyaniya silikatnyh system. Spravochnik* [State diagrams of silicate systems. Reference book]. Moscow, Leningrad, Nauka, 1969, 822 p.
8. Toropov N. A., Bondar I. A., Piryutko M. M. Novaya kristallicheskaya modifikaciya ortosilikata itriya so strukturoi granata [A new crystalline modification of yttrium orthosilicate with a garnet structure]. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Reports of the Academy of Sciences] 1964, Vol. 156, No. 3, pp. 619–621. (In Russ.).
9. Lebedeva Y. E., Popovich N. V., Orlova L. A., Chainikova A. S. Sintez i perspektivnoe primeneniye materialov v sisteme  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  [Synthesis and perspective use of materials in the  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  system]. *Aviacionnie materialy i tehnologii* [Aviation materials and technologies], 2014, No. S6, pp. 59–66, doi:10.18577/2071-9140-2014-0-s6-59-66. (In Russ.).
10. Sun Z., Li M., Zhou Y. Recent progress on synthesis, multi-scale structure, and properties of Y-Si-O oxides. *International Materials Reviews*, 2014, Vol. 59 (7), pp. 357–383, doi:10.1179/1743280414Y.0000000033.
11. Thostenson E. T., Chou T. W. Microwave processing: Fundamentals and application Composites: Part A. 30. 1999, pp. 1055–1071. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00020-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00020-2).
12. Hayes B. Microwave synthesis. CEM publishing. 2002, pp. 296.
13. Baghranyan V. V., Sargsyan A. A. Jidkoe steklo iz gornyh porod Armenii [Liquid Glass from Rocks of Armenia]. *Himicheskij jurnal Armenii* [Chemical journal of Armenia], 2020, Vol. 73, No. 2–3, pp. 176–193. (In Russ.).
14. Sargsyan A. A., Baghranyan V. V., Knyazyan N. B., Harutyunyan V. V., Grigoryan N. E., Aleksanyan A. M., Badalyan A. O. Optical Properties and Radiation Resistance of Diopside Obtained by Microwave Method. *Journal of Contemporary Physics*, 2020, Vol. 55 (1), pp. 23–29, <https://doi.org/10.3103/S1068337220010041>.
15. Baghranyan V. V., Sargsyan A. A., Knyazyan N. B., Kazaryan A. A., Grigoryan T. V. Mikrovolnovii sintez ortosilikata svinca [Microwave Synthesis of Lead Orthosilicate]. *Himicheskij jurnal Armenii* [Chemical Journal of Armenia], 2021, Vol. 74, No. 3–4, pp. 191–199. (In Russ.).
16. Baghranyan V. V., Sargsyan A. A., Kazaryan A. A. Mikrovolnovii sintez cirkonovix pigmentov [Microwave Synthesis of Zirconium Pigments]. *Himicheskij jurnal Armenii* [Chemical journal of Armenia], 2022, Vol. 75, No. 1, pp. 7–26, doi:10.54503/0515-9628-2022.75.1-7. (In Russ.).
17. Baghranyan V. V., Sargsyan A. A., Knyazyan N. B., Harutyunyan V. V., Badalyan A. H., Grigoryan N. E., Aprahamian A., Manukyan K. V. Pure and cerium-doped zinc orthosilicate as a pigment for thermoregulating coatings. *Ceramics International*, 2020, Vol. 46, pp. 4992–4997, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.239>.

## Информация об авторах

**В. В. Баграмян** — кандидат технических наук, заведующий лабораторией, [v\\_baghranyan@mail.ru](mailto:v_baghranyan@mail.ru);

**Н. Б. Князян** — доктор технических наук, профессор, заместитель директора института, [knigo51@mail.ru](mailto:knigo51@mail.ru);

**Т. В. Григорян** — научный сотрудник, [tatev1984@mail.ru](mailto:tatev1984@mail.ru);

**А. А. Казарян** — научный сотрудник, [alxas88@mail.ru](mailto:alxas88@mail.ru);  
**В. Р. Арутюнян** — научный сотрудник, [venerain@rambler.ru](mailto:venerain@rambler.ru);  
**А. М. Асланян** — научный сотрудник, [aidaaslanyan@mail.ru](mailto:aidaaslanyan@mail.ru);  
**Л. К. Кочарян** — старший лаборант, [lidaqocharyan@mail.ru](mailto:lidaqocharyan@mail.ru);  
**Т. С. Азатян** — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, [tatiana.azatian@gmail.com](mailto:tatiana.azatian@gmail.com);  
**А. А. Саргсян** — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, [asargis@mail.ru](mailto:asargis@mail.ru).

### *Information about the authors*

**V. V. Baghramyan** — PhD (Engineering), Head of Laboarory;  
**N. B. Knyazyan** — Dr. Sc. (Engineering), Professor, Deputy institute director;  
**T. V. Grigoryan** — PhD (Engineering), Researcher;  
**A. A. Khazaryan** — Researcher;  
**V. R. Arutyunyan** — Researcher;  
**A. M. Aslanyan** — Researcher;  
**L. K. Kocharyan** — Senior assistant;  
**T. S. Azatyan** — PhD (Physics), Researcher;  
**A. A. Sargsyan** — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.01.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.  
The article was submitted 14.01.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья  
УДК 544.016  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.004

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

**Екатерина Александровна Балабанова<sup>1</sup>, Наталья Геральдовна Тюрнина<sup>2</sup>,  
Зоя Геральдовна Тюрнина<sup>3</sup>, Ирина Георгиевна Полякова<sup>4</sup>**

<sup>1-4</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>1</sup>balabanova.e.a@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1784-7542>

<sup>2</sup>turnina.ng@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9410-8917>

<sup>3</sup>turnina.zg@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3134-7309>

<sup>4</sup>ira\_pp@list.ru, Scopus ID 57192396310

### Аннотация

В системе SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> синтезировано методом твердофазового синтеза 14 образцов. Степень взаимодействия исходных реагентов в процессе синтеза контролировалась с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения. Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2. В образцах были идентифицированы следующие кристаллические фазы: SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>; Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>; SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>; Sr<sub>6</sub>Al<sub>18</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>37</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Приведены результаты исследования физико-химических и механических свойств образцов синтезированных в системе SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Определены температурные коэффициенты линейного расширения, значения плотностей, температур плавления, модуля Юнга. Значения полученных характеристик в синтезированных образцах делают их перспективными для использования в качестве материалов широкого технического назначения.

### Ключевые слова:

алюмосиликаты стронция, РФА, ТКЛР, плотность, модуль Юнга, температуры плавления

### Финансирование:

работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 0081-2022-0005), субсидия Минобрнауки России.

### Для цитирования:

Синтез и исследование физико-химических и механических свойств в системе SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> / Е. А. Балабанова, Н. Г. Тюрнина, З. Г. Тюрнина, И. Г. Полякова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 27–32. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.004.

Original article

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PHYSICO-CHEMICAL AND MECHANICAL PROPERTIES IN THE SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> SYSTEM

**Ekaterina. A. Balabanova<sup>1</sup>, Natalia G. Tyurnina<sup>2</sup>, Zoya G. Tyurnina<sup>3</sup>, Irina G. Polyakova<sup>4</sup>**

<sup>1-4</sup>Federal State Budgetary Institution of Institute of Chemistry of Silicates. I.V. Grebenshchikov of the RAS  
(ICS RAS), St. Petersburg, Russia

<sup>1</sup>balabanova.e.a@yandex.ru, 0000-0003-1784-7542

<sup>2</sup>turnina.ng@iscras.ru, 0000-0001-9410-8917

<sup>3</sup>turnina.zg@iscras.ru, 0000-0003-3134-7309

<sup>4</sup>ira\_pp@list.ru, Scopus ID 57192396310

### Abstract

14 samples were prepared in the SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system by solid-phase synthesis. The degree of interaction of the initial reagents during the synthesis was controlled by X-ray phase analysis on a DRON-3M diffractometer using CuK<sub>α</sub> radiation. The identification of crystalline phases was carried out using the PDF-2 powder diffractometry database. The following crystalline phases were identified in the samples: SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>; Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>; SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>; Sr<sub>6</sub>Al<sub>18</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>37</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The results of a study of the physicochemical and mechanical properties of samples synthesized in SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system are presented. The temperature coefficients of linear expansion, the values of densities, melting temperatures, and Young's modul were determined. The values of the characteristics obtained for the samples under investigation make them promising for use as materials for a wide range of technical applications.

**Keywords:**

strontium aluminosilicates, X-ray phase analysis, temperature coefficients of linear expansion, density, Young's modulus, melting points

**Funding:**

The work was carried out within the framework of the state task for research in Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences (No. 0081-2022-0005), subsidy of the Ministry of Education and Science of Russia.

**For citation:**

Synthesis and investigation of physico-chemical and mechanical properties in the SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system / E. A. Balabanova, N. G. Tyurnina, Z. G. Tyurnina, I. G. Polyakova // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 27–32. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.004.

**Введение**

Фундамент развития техники составляет знания о свойствах материалов. В последние несколько лет существенно возросло количество изучаемых материалов, представляющих большой интерес в области разработки новых материалов. Эти работы включают как фундаментальные, так и прикладные исследования. Наибольшие усилия сосредоточены в области фундаментальных исследованиях.

Разработка новых прогрессивных материалов, которые обладают специфическими физико-химическими, механическими, термическими, электрическими свойствами, предопределяет возможность совершенствования конструкций различных изделий широкого технического профиля, а также повышению их характеристик. Конструкционные материалы в процессе эксплуатации могут подвергаться воздействию экстремально высоких температур [1].

Материалы на основе систем SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (SAS), обладающие высокими температурами плавления, повышенной термостойкостью, высокой механической прочностью [2–4], являются перспективной областью исследования.

Целью данной работы являлся синтез образцов, изучение процессов фазообразования, исследования физико-химических и механических свойств в системе SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

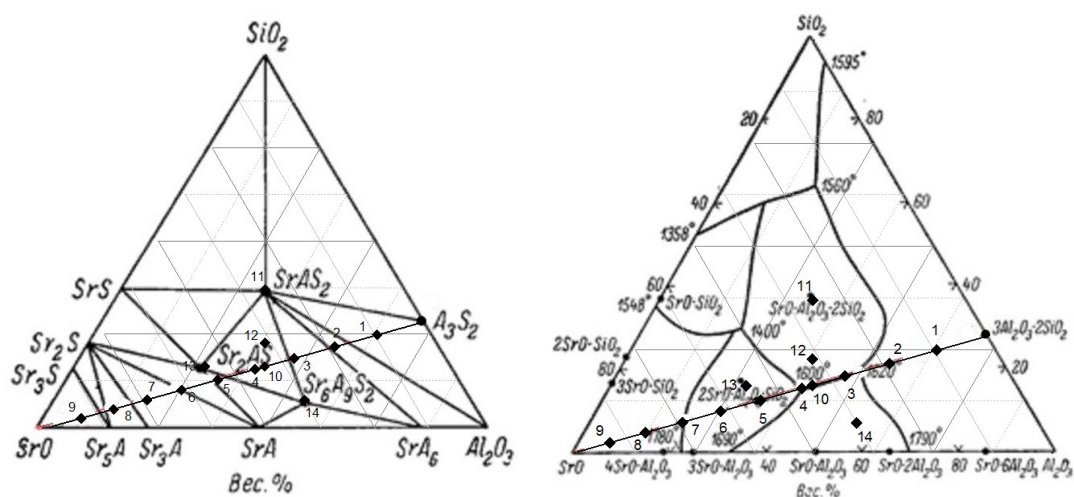
**Результаты исследований**

В данной работе методом твердофазового синтеза (ТФС) в системе SAS было синтезировано 14 образцов, часть составов которых лежат на секущей через соединение Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> (муллит), а остальные (№ 10–14) имеют стехиометрию, отвечающую тройным соединениям в бариевой и стронциевой алюмосиликатных системах, взятых по соотношениям SrO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>: 1:1:2; 6:9:2; 2:1:1; 1:1:1; 3:3:2, фазовой диаграммы системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [5], химический состав которых представлен на рис. 1 и в табл. В качестве исходных реагентов использовали SrCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> марок «чда». Для гомогенизации навеска с исходными реагентами перетиралась в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 в течение 30 мин со скоростью 350 об/мин и спрессовывалась в таблетки диаметром 1 см на гидравлическом прессе при давлении в 4 т. Спрессованные образцы обжигались в муфельной печи Nabotherm Top 16/R в корундовых тиглях при температуре 1250 °С в течение 12 ч. Идентификация кристаллических фаз в синтезированных образцах проводилась методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3, с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2.

Данные РФА (см. табл.) свидетельствуют об образовании в синтезированных образцах кристаллических фаз, удовлетворительно соответствующих триангуляции, представленной в работе [5]. Исключением являются образцы 8 и 12, в которых зафиксировано кристаллическое соединение Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, отсутствующее на фазовой диаграмме SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, по данным работы [5], но присутствующее в базе данных PDF-2 и на фазовой диаграмме тройной системы в работе [7].

Образец 9, содержащий в исходном составе 90 мол. % SrO, при последующем хранении на воздухе, взаимодействует с влагой, образуя гидроксид Sr(OH)<sub>2</sub>, который и регистрируется в образце 9 при рентгено съемке.

На рис. 2 представлены дифрактограммы синтезированных образцов 10–14.



**Рис. 1.** Диаграмма треугольников сосуществующих фаз системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> в субсолидусной области при температуре 1350 °С [5] (слева) и диаграмма плавкости системы SAS [6] (справа), синтезированные образцы отмечены ромбами

**Фазовый состав образцов в системе SAS  
 после выдержки при температуре 1250 °С в течение 12 ч**

№ п/п	Содержание оксидов по синтезу, мол. %			Фазовый состав (основные фазы)
	SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
1	10	54	36	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
2	20	48	32	SrAl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>2</sub> ; SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
3	30	42	28	Sr <sub>6</sub> Al <sub>18</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>37</sub> ; Sr <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>
4	40	36	24	Sr <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>
5	50	30	20	Sr <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>
6	60	24	16	SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
7	70	18	12	Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ; Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
8	80	12	8	Sr <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; Sr <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>
9	90	6	4	Sr(OH) <sub>2</sub>
10	37,5	37,5	25	Sr <sub>6</sub> Al <sub>18</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>37</sub> ; SrSiO <sub>3</sub>
11	25	25	50	SrAl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Si <sub>2</sub>
12	33,3	33,3	33,34	Sr <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> ; SrSiO <sub>3</sub>
13	50	25	25	SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; SrSiO <sub>3</sub>
14	35,3	52,93	11,77	Sr <sub>6</sub> Al <sub>18</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>37</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Для исследования физико-химических и механических характеристик синтезированные образцы повторно измельчались в агатовой ступке до тонкости зерен порядка 60–80 мкм и спрессовывались в виде параллелепипедов 2×4×10 мм, массой 0,5–0,7 г в зависимости от плотности образца, далее обжигались при температуре 650 °С течение 2 ч.

Высокая термостойкость материала определяется, прежде всего, низкими значениями коэффициента термического линейного расширения (ТКЛР  $\leq 10,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Исследование ТКЛР проводили на автоматической установке с использованием программируемого терморегулятора Термодат-16, кварцевого дилатометра и цифрового измерителя Tesatronic ТТ-80 с собственным измерительным щупом TESA GT 21HP в воздушной атмосфере в интервале температур 30–720 °С с постоянной скоростью нагрева 3 град·мин<sup>-1</sup>.

Плотность синтезированных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте при температуре 25 °С. Точность определения составляла  $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$ .

Упругие характеристики исследуемых образцов определялись акустическим методом с помощью измерителя частот собственных колебаний «Звук-130», относительная погрешность прибора 3 % [8].

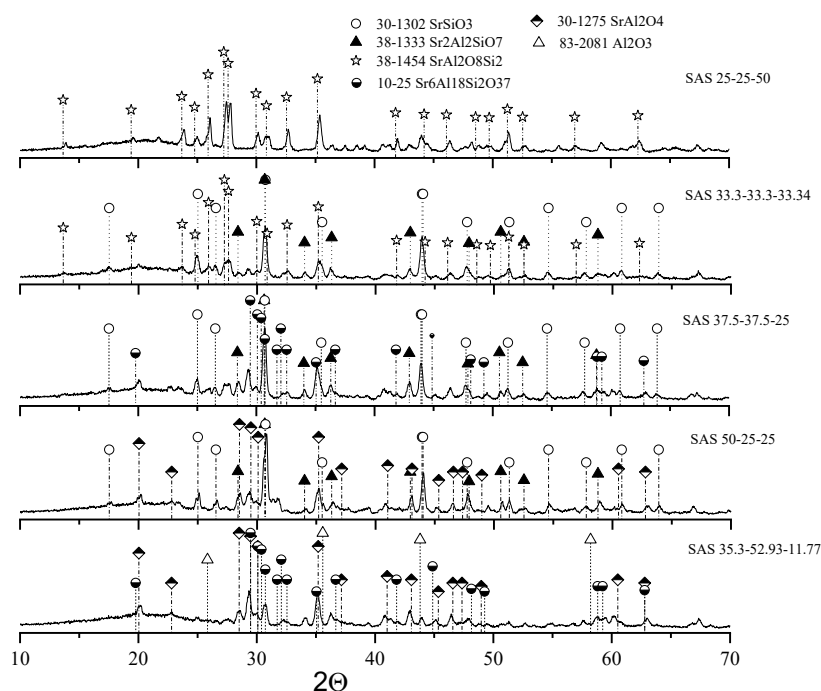


Рис. 2. Дифрактограммы образцов 10–14, термообработанных при 1250 °С в течение 12 ч в системе SAS

Для установления температур плавления синтезированных образцов изучаемой системы, использовали высокотемпературный микроскоп (ВТМ), конструкция которого была разработана в ИХС РАН [9]. Погрешность определения температуры составляла  $\pm 20$  °С.

Полученные данные по температурам плавления синтезированных в данной работе образцов согласуются со значениями температур плавления, представленных в работе [6].

Работы, посвященные исследованию ТКЛР в исследуемом интервале концентраций в системе SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> немногочисленны. Для образцов 1, 6 и 12 значения ТКЛР согласуются с полученными в работах [10–12] результатами.

Установленные в данной работе значения плотности образцов, синтезированных в системе SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, соответствуют показателям, полученным в работе [11].

В ходе работы установлено, что с увеличением содержания оксида стронция, при соотношении оксида алюминия к оксиду кремния, равном 1,5, значения ТКЛР возрастают с  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $13,27 \cdot 10^{-6}$  °С<sup>-1</sup>, плотность увеличивается с 2,945 до 3,713 г/см<sup>3</sup>, температура плавления образцов имеет тенденцию к увеличению, но носит нелинейный характер и лежит в интервале 1541–1696 °С, значения модуля Юнга варьируются в интервале от 50–120 ГПа.

## Выводы

Исследованы физико-химические и механические свойства образцов системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, а именно модуль Юнга, плотность, температура плавления, ТКЛР. Значения полученных характеристик в образцах позволяют считать, что материалы на основе исследованных образцов являются весьма перспективными и конструкционными. Высокая механическая прочность и температура плавления, низкая плотность делают их пригодными для использования в качестве материалов широко технического назначения.

## Список источников

1. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высокотемпературных алюмосиликатных систем (обзор) / А. С. Чайникова [и др.] // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 24–37.

2. Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники / Г. В. Лисачук [и др.] // Вестник НТУ. Серия: Химия, химическая технология и экология. 2014. № 28. С. 72–79.
3. Structure of the BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system (review) / G. N. Shabanova [et al.] // Glass and Ceramics. 2003. Vol. 60, No. 1–2. P. 43–46.
4. Ceramic radiotransparent materials on the basis of BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> systems / G. V. Lisachuk [et al.] // J. Silicate Based Composite Mater. 2015. Vol. 67, No. 1. P. 20–23.
5. Dear P. S. Sub-Liquidus Equilibria for the Ternary System SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> // Bull. Virginia Polytechnic Institute. Blacksburg, 1957. Vol. 50, No. 11. P. 3–13. Eng. Expt. Sta. Ser. 121.
6. Starczewski M. Treatise on solid-state reactions in the ternary system SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Zesz. Nauk. Politech. Śląskiej 22. 1964. P. 5–75.
7. Космическая техника / Г. В. Лисачук [и др.] // Ракетное вооружение. 2015. Т. 74. № 3.
8. ТУ 4276-001-31038427-2004. Измеритель частот собственных колебаний «Звук-130». М.: Изд-во стандартов, 2004. 5 с.
9. Высокотемпературный микроскоп / Н. А. Торопов [и др.] // Вестник АН СССР. 1962. № 3. С. 46–48.
10. Strontium aluminate: a novel tape material for HTCC gas sensors / K. Sahner [et al.]. 2005. cfi/Ber. DKG. 82 (13). P. 170–173.
11. Термодинамічні розрахунки реакцій синтезу славсоніту / G. V. Lisachuk [et al.]. ScienceRise. 2019. No. 11. P. 32–36.
12. Bahat D. Compositional study and properties characterisation of alkaline earth feldspar glasses and glass-ceramics // J. Materials Sci. 1969. Vol. 4. P. 855–860.

## References

1. Chainikova A. S., Vaganova M. L., Schegoleva N. E., Lebedeva Y. E. Tekhnologicheskie aspekty sozdaniya radioprozrachnykh steklokristallicheskih materialov na osnove vysokotemperaturnykh alyumosilikatnykh sistem (obzor) [Technological aspects of the creation of radio-transparent glass-crystal materials based on high-temperature aluminosilicate systems (review)]. Trudy VIAM [Works of VIAM], 2015, No. 11, pp. 24–37. (In Russ.).
2. Lisachuk G. V., Krivobok R. V., Zakharov A. V., Fedorenko E. Y., Trusova Y. D. Perspektivnye radioprozrachnye keramicheskie materialy dlya raketnoj i kosmicheskoy tekhniki [Promising radio-transparent ceramic materials for rocket and space technology]. Vestnik NTU. Seriya: Himiya, himicheskaya tekhnologiya i ekologiya [Bulletin of NTU. Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology], 2014, No. 28, pp. 72–79. (In Russ.).
3. Shabanova G. N., Taranenkova V. V., Korogodskaya A. N., Kristich E. Structure of the BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system (review). Glass and Ceramics, 2003, Vol. 60, No. 1–2, pp. 43–46.
4. Lisachuk G. V., Kryvobok R. V., Fedorenko E. Y., Zakharov A. V. Ceramic radiotransparent materials on the basis of BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> systems. Silicate based and Composite Materials, 2015, Vol. 67, No. 1, P. 20–23.
5. Dear P. S. Sub-Liquidus Equilibria for the Ternary System SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Bull. Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, 1957, Vol. 50, No. 11, pp. 3–13. Eng. Expt. Sta. Ser. 121.
6. Starczewski M. Treatise on solid-state reactions in the ternary system SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Zesz. Nauk. Politech. Śląskiej 22. 1964, pp. 5–75.
7. Lisachuk G. V., Krivobok R. V., Zakharov A. V., Fedorenko Ye. Yu., Prytkina M. S., Ryabinin A. V. Kosmicheskaya tekhnika. Raketnoye vooruzheniye [Space technology. Missile weapons], 2015, Vol. 74, No. 3. (In Russ.).
8. ТУ 4276-001-31038427-2004. Izmeritel' chastot sobstvennykh kolebanij "Zvuk-130" [Oscillation frequency meter "Zvuk-130"]. Moscow, 2004, 5 p.
9. Toropov N. A., Koeler E. K., Leonov A. I., Romyantsev P. F. Vysokotemperaturnyj mikroskop [High-temperature microscope]. Vestnik AN SSSR [Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR], 1962, No. 3, pp. 46–48. (In Russ.).
10. Sahner K., Wickles M., Schönauer D., Rettig F., Roosen A., Moos R. Strontium aluminate: a novel tape material for HTCC gas sensors. cfi/Ber. DKG, 2005, No. 82(13), pp. 170–173.
11. Lisachuk G., Fedorenko O., Kryvobok R., Zakharov A. Termodinamichni rozrahunki reakcij sintezu slavsonitu. [Thermodynamic calculations of slavsonite synthesis reactions]. ScienceRise [ScienceRise], 2019, No. 11, pp. 32–36. (In Ukr.).



12. Bahat D. Compositional study and properties characterisation of alkaline earth feldspar glasses and glass-ceramics. *Journal of Materials Science*, 1969, Vol. 4, pp. 855–860.

*Информация об авторах*

**Е. А. Балабанова** — аспирант, младший научный сотрудник;

**Н. Г. Тюрнина** — кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе;

**З. Г. Тюрнина** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

**И. Г. Полякова** — старший научный сотрудник.

*Information about the authors*

**E. A. Balabanova** — Graduate Student, Researcher;

**N. G. Tyurnina** — PhD (Chemistry), Associate Director;

**Z. G. Tyurnina** — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

**I. G. Polyakova** — Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья  
УДК 538.956  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.005

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК НИОБАТА ТИТАНАТА НАТРИЯ КАЛИЯ

**Екатерина Владимировна Барабанова<sup>1</sup>, Сергей Евгеньевич Кондратьев<sup>2</sup>,  
Александра Ивановна Иванова<sup>3</sup>**

<sup>1–3</sup>Тверской государственной университет, г. Тверь, Россия

<sup>1</sup>Barabanova.EV@tversu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1941-1806>

<sup>2</sup>kondratevs2000@mail.ru

<sup>3</sup>Ivanova.AI@tversu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5517-2294>

### Аннотация

В работе рассмотрено получение керамики ниобата натрия калия, легированной титаном в количестве 5 мол. %. Проведено исследование структуры и диэлектрических свойств в интервале температур 30–650 °С. Показано, что акцепторное легирование приводит к уменьшению размера зерен. Нарушение стехиометрии по анионной подрешетке способствует уменьшению времени релаксации тепловой ионной поляризации по сравнению со случаем нестехиометрии по катионной подрешетке.

### Ключевые слова:

ниобат калия натрия, гетеровалентное замещение, диэлектрическая спектроскопия, электрический модуль

### Благодарности:

исследование выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

### Для цитирования:

Барабанова, Е. В. Диэлектрические свойства керамик ниобата титаната натрия калия / Е. В. Барабанова, С. Е. Кондратьев, А. И. Иванова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 33–37. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.005.

Original article

## DIELECTRIC PROPERTIES OF SODIUM POTASSIUM NIOBATE TITANATE CERAMICS

**Ekaterina V. Barabanova<sup>1</sup>, Sergej E. Kondratev<sup>2</sup>, Aleksandra I. Ivanova<sup>3</sup>**

<sup>1–3</sup>Tver State University, Tver, Russia

<sup>1</sup>Barabanova.EV@tversu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1941-1806>

<sup>2</sup>kondratevs2000@mail.ru

<sup>3</sup>Ivanova.AI@tversu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5517-2294>

### Abstract

The paper considers the preparation of potassium sodium niobate ceramics doped with titanium in an amount of 5 mol. %. The structure and dielectric properties were investigated in the temperature range 30–650 °C. It is shown that acceptor doping leads to a decrease in the grain size. Violation of stoichiometry in the anionic sublattice contributes to a decrease in the relaxation time of thermal ionic polarization compared to the case of nonstoichiometry in the cationic sublattice.

### Keywords:

sodium potassium niobate, heterovalent substitution, dielectric spectroscopy, electrical module

### Acknowledgments:

the article was prepared on the equipment of the Center for Collective Use of Tver State University.

### For citation:

Barabanova, E. V. Dielectric properties of sodium potassium niobate titanate ceramics / E. V. Barabanova, S. E. Kondratev, A. I. Ivanova // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 33–37. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.005.

## Введение

Сложные сегнетоэлектрические оксиды со структурой перовскита — важные функциональные материалы. Их свойства и применение зависят химического состава и кристаллической структуры и могут быть модифицированы путем введения примесей. Возникшие в последние годы тенденции к созданию экологически безопасных производств вывели на передний план исследований ниобаты щелочных металлов, которые могли бы составить конкуренцию таким хорошо известным сегнетоматериалам, как

цирконат титанат свинца (ЦТС). Особый интерес при модифицировании таких оксидов вызывает гетеровалентное замещение по катионным позициям.

Целью данной работы было рассмотреть возможность получения керамики ниобата калия натрия, легированной титаном, выступающим в качестве акцепторной примеси.

## Материалы и методы

Работа посвящена получению и исследованию структуры и диэлектрических свойств образцов керамики ниобата калия натрия (KNN), легированной титаном (KNNT) в количестве 5 мол. %:  $K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{(1-x)}Ti_xO_3$ . Согласно литературным данным, керамика KNN относится к структурному классу перовскита, описываемого общей формулой  $ABO_3$  [1, 2]. Гетеровалентное замещение в позиции В иона  $Nb^{5+}$  ионом  $Ti^{4+}$  является акцепторным и приводит к формированию дефектной структуры вследствие образования кислородных вакансий согласно требованию электронейтральности соединения [3]. Таким образом, при введении 5 мол. % примеси титана получаемое соединение должно задаваться формулой  $K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{3-\delta}$  (KNNT0.95), где  $\delta$  описывает дефицит кислорода. С другой стороны была предпринята попытка выполнить требование электронейтральности за счет введения ниобия сверх стехиометрии, то есть синтезирован состав  $K_{0,5}Na_{0,5}Nb_{0,96}Ti_{0,05}O_3$  (KNNT0.96).

В обоих случаях керамика была получена по классической керамической технологии двустадийным методом. В качестве исходных компонентов использовались: карбонат натрия  $Na_2CO_3$ , карбонат калия  $K_2CO_3$ , оксид ниобия (V)  $Nb_2O_5$  и окись титана (IV)  $TiO_2$ , в которых содержание основного компонента составляло 99,9 %. Исходные соединения смешивались и измельчались при помощи ступки и пестика в среде этилового спирта в течение 20 мин. После предварительного формования следовал синтез при температуре 950 °С в течение 4 ч. После синтеза проводилось повторное измельчение и формование образцов керамики в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 1–1,3 мм. Последующее спекание проводили в воздушной среде при температуре 1100 °С в течение 4 ч. Спеченные образцы шлифовались, и на них наносили электроды с помощью серебряносодержащей пасты.

Исследование электрофизических свойств проводилось методом диэлектрической спектроскопии в интервале температур 30–650 °С и частот 0,1–10<sup>6</sup> Гц на приборе «Вектор-175» (Newtons4th Ltd). Скорость нагрева не превышала 1,5 °С/мин.

Исследование структуры и элементного состава было выполнено на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6610 LV в режиме вторичных электронов в Центре коллективного пользования Тверского государственного университета.

## Результаты исследований

Исследование структуры образцов показало, что оба состава керамики ниобата калия натрия, легированной титаном, имеют мелкозернистую структуру со средним размером зерен 0,2–0,8 мкм (рис. 1). Форма зерен близка к кубической. Данные значения, согласно литературным источникам [4], существенно меньше размера зерен керамики KNN. Таким образом, можно сделать вывод о том, что добавление акцепторных примесей блокирует рост зерен, а также формирование аномально больших зерен, что согласуется с литературными данными [5, 6].

Кроме того, в образцах наблюдается присутствие вторичной фазы, для которой характерны более крупные зерна вытянутой формы. Проведенный рентгеноспектральный микроанализ показал, что основная фаза в обоих составах идентична и соответствует ниобату титанату калия натрия, но с концентрацией титана значительно ниже формульного значения (1 вместо 5 мол. %). Вторичная же фаза различна по своему химическому составу в исследуемых керамиках. У образца KNNT0.96 она представляет собой ниобат титанат калия, у KNNT0.95 — ниобат титанат калия натрия, но с отличным от основной фазы соотношением компонентов. Таким образом, независимо от соотношения исходных компонентов в керамике примесь титана имеет ограниченную растворимость в KNN. Излишнее содержание титана способствует формированию вторичных фаз.

По проведенным измерениям диэлектрических параметров были построены температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости керамики KNNT. Как можно видеть на рис. 2, оба образца имеют максимумы диэлектрической проницаемости при 220 и 420 °С, характерные

для керамики KNN [7, 8]. Отличие составляет величина  $\varepsilon$  в максимуме: у образца с дефицитом по кислороду она практически в два раза больше, чем у состава KNNT0.96. Стоит отметить, что с уменьшением частоты измерительного поля ниже 100 Гц оба максимума исчезают вследствие сильного роста диэлектрической проницаемости с температурой, при этом положение самого максимума на частотах, где его можно наблюдать, не зависит от частоты поля, то есть релаксорные свойства не проявляются.

Кроме того, у образца KNNT0.95 наблюдается дополнительный максимум при 580 °С. Данный максимум присутствует только на частотах ниже 10 кГц, и его положение не зависит от частоты приложенного поля. Пока трудно утверждать, связан ли он с фазовым переходом в керамике KNNT, так как при данных температурах керамика KNN находится уже в парафазе.

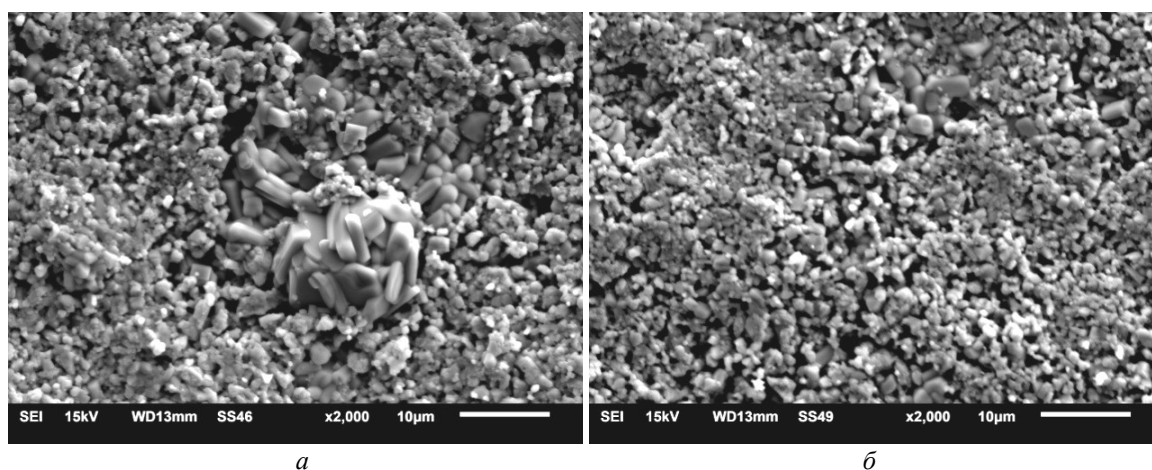


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности образцов керамики KNNT0.96 (а) и KNNT0.95 (б)

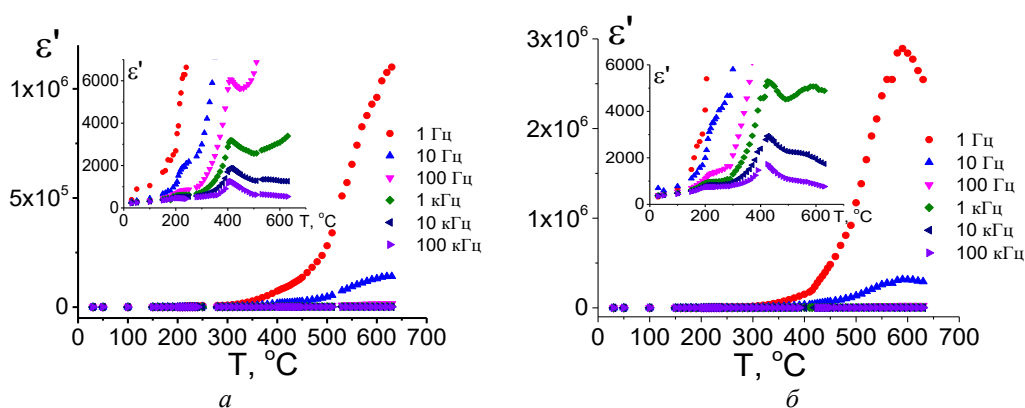


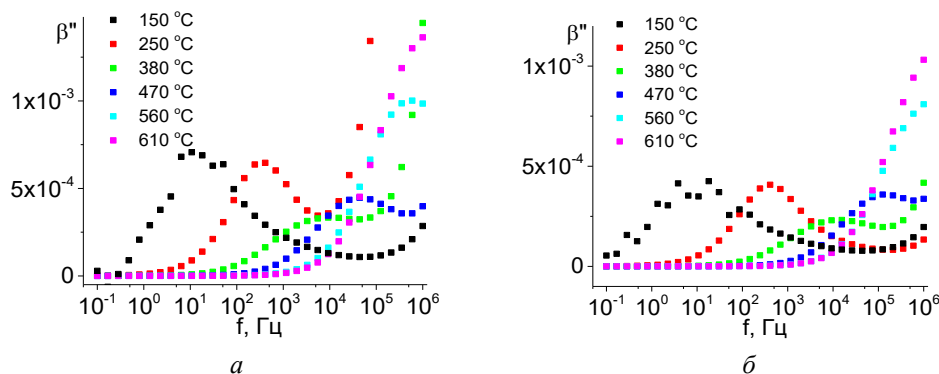
Рис. 2. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для образцов KNNT0.96 (а) и KNNT0.95 (б). На вставках представлены частоты выше 100 Гц

Анализ частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости показал, что обе части диэлектрической проницаемости уменьшаются с ростом частоты. В связи с этим для анализа механизмов поляризации в исследуемых образцах был рассчитан так называемый электрический модуль  $\beta$  [9]. Как можно видеть на графиках зависимости  $\beta''(f)$ , имеется максимум, положение которого смещается с ростом температуры в область высоких частот (рис. 3).

Вычисленные по данным зависимостям значения времен релаксации  $\tau$  керамики KNNT представлены в таблице и соответствуют ионной тепловой поляризации, при этом ниже температуры 250 °С времена релаксации в обоих образцах совпадают. При более высоких температурах величина  $\tau$  меньше в образце KNNT0.95. Таким образом, можно сделать вывод, что в керамике KNNT0.95

Температура, °С	Время релаксации $\tau$ , с	
	KNNT0.96	KNNT0.95
150	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
250	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
380	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
470	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
560	$2,7 \cdot 10^{-7}$	Менее $1,6 \cdot 10^{-7}$
610	Менее $1,6 \cdot 10^{-7}$	Менее $1,6 \cdot 10^{-7}$

носители заряда, участвующие в образовании поляризации, более мобильны, чем в керамике состава KNNT0.96. Это приводит к тому, что при высоких температурах на низких частотах поляризация в керамике KNNT0.95 успевает установиться за равное периоду прикладываемого поля время, что выражается в увеличении значения диэлектрической проницаемости (см. рис. 3).



**Рис. 3.** Частотная зависимость мнимой части электрического модуля при разных температурах для керамики KNNT0.96 (а) и KNNT0.95 (б).

## Выводы

При легировании титаном керамики KNN в количестве 5 мол. % уменьшается размер зерен. Фазовые переходы, характерные для KNN, сохраняются, но экспериментально наблюдаются на зависимостях  $\epsilon(T)$  не на всех частотах. Созданные при гетеровалентном замещении дефекты способствуют возникновению ионной тепловой поляризации. В то же время релаксации данного типа поляризации зависят от типа дефекта: так, для состава с дефицитом кислорода KNNT0.95 подвижность ионов больше, чем при внедрении ниобия сверх стехиометрии.

## Список источников

1. Ahte M., Glazer A. M. Lattice parameters and tilted octahedra in sodium-potassium niobate solid solutions // *Acta Crystallogr.* 1976. Vol. 32. P. 434.
2. Резниченко Л. А., Вербенко И. А., Андрушин К. П. Бессвинцовые сегнетопьезоэлектрические поликристаллические материалы на основе ниобатов щелочных металлов: история, технология, перспективы // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы.* 2013. № 11. С. 30.
3. Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
4. Growth features of grains in ceramics based on titanates and niobates of alkali and alkaline earth metals / E. V. Barabanova [et al.] // *Ferroelectrics.* 2020. Vol. 559, No. 1. P. 22–29.
5. Improving the functional properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  piezoceramics by acceptor doping / X. Vendrell [et al.] // *J. European Ceramic Society.* 2015. Vol. 35. P. 125–130.
6. Microstructure and electrical properties of Ti-modified  $(Na_{0.5}K_{0.5})(Ti_xNb_{1-x})O_3$  lead-free piezoelectric ceramics / Q. Zhang [et al.] // *Rare metals.* 2009. Vol. 28, No. 2. P. 142.
7. Lead-free piezoceramics / Y. Saito [et al.] // *Nature.* 2004. Vol. 432. P. 84–87.
8. Acceptor and Donor Dopants in Potassium Sodium Niobate Based Ceramics / F. Hussain [et al.] // *Front. Mater.* 2020. Vol. 7. P. 160.
9. Jonscher A. K. *Dielectric relaxation in solids.* London: Chelsea Dielectrics Press, 1983. 400 p.

## References

1. Ahtee M., Glazer A. M. Lattice parameters and tilted octahedra in sodium-potassium niobate solid solutions. *Crystallographica*, 1976, Vol. 32, pp. 434.
2. Reznichenko L. A., Verbenko I. A., Andryshnin K. P. Bessvintsovye segnetopezoelectricheskie policristallicheskie materialy na osnove niobatov shelochnyh metallov: istoria, tehnologiya, perspektivy [Lead-free ferroelectric polycrystalline materials based on alkali metal niobates: history, technology, prospects]. *Fazovye perehody, uporyadochennyye sostoyaniya i novyye materialy* [Phase transitions, ordered states and new materials], 2013, No. 11, pp. 30. (In Russ.).
3. Fesenko E. G. *Semeystvo perovskita i segnetoelectrichestvo* [Perovskite family and ferroelectricity]. Moscow, Atomizdat, 1972, 248 p.
4. Barabanova E. V., Ivanova A. I., Malyshkina O. V., Tesnikova E. S., Vahrushev M. S. Growth features of grains in ceramics based on titanates and niobates of alkali and alkaline earth metals. *Ferroelectrics*, 2020, Vol. 559, No. 1, pp. 22–29.
5. Vendrell X., García J. E., Bril X., Ochoa D. A., Mestres L., Dezanneau G. Improving the functional properties of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  piezoceramics by acceptor doping. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, Vol. 35, pp. 125–130.
6. Zhang Q., Zhang B., Zhao P., Li H., Zhang L. Microstructure and electrical properties of Ti-modified  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})(\text{Ti}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Rare metals*, 2009, Vol. 28, No. 2, pp. 142.
7. Saito Y., Takao H., Tani T. et al. Lead-free piezoceramics. *Nature*, 2004, Vol. 432, pp. 84–87.
8. Hussain F., Khesro A., Lu Z., Alotaibi N., Mohamad A. A., Wang G., Wang D., Zhou D. Acceptor and Donor Dopants in Potassium Sodium Niobate Based Ceramics. *Frontiers in Materials*, 2020, Vol. 7, pp. 160.
9. Jonscher A. K. *Dielectric relaxation in solids*. London, Chelsea Dielectrics Press, 1983, 400 p.

## Информация об авторах

**Е. В. Барабанова** — кандидат физико-математических наук, доцент;

**С. Е. Кондратьев** — магистрант;

**А. И. Иванова** — кандидат физико-математических наук, доцент.

## Information about the authors

**E. V. Barabanova** — PhD (Physics), Associate Professor;

**S. E. Kondratev** — Master's Student (Physics);

**F. I. Ivanova** — PhD (Physics), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 01.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 01.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья  
УДК 541.145:546.824.31  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.006

## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИНАКТИВАЦИЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ МИКРОФЛОРЫ В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВИДИМЫМ СВЕТОМ

**Максим Леонидович Беликов<sup>1</sup>, Надежда Викторовна Фокина<sup>2</sup>, Анастасия Сергеевна Сошина<sup>3</sup>,  
Сергей Александрович Сафарян<sup>4</sup>**

<sup>1,4</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

<sup>2,3</sup>Институт проблем промышленной экологии Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

<sup>1</sup>m.belikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5585-0537>

<sup>2</sup>nadezdavf@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2936-5252>

<sup>3</sup>anastasiya.soshina97@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4173-6992>

<sup>4</sup>s.safarian@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0838-9909>

### Аннотация

Приведены результаты исследований фотокаталитической инактивации грамотрицательных (*Pseudomonas fluorescens*) и грамположительных (рода *Micrococcus* sp.) бактерий в присутствии фотокатализаторов (ФК) на основе диоксида титана, модифицированного катионными примесями (W), при облучении видимым светом естественного или искусственного происхождения.

### Ключевые слова:

диоксид титана, вольфрам, фотокатализ, инактивация, грамотрицательные и грамположительные бактерии, видимый свет

### Для цитирования:

Фотокаталитическая инактивация бактериальной микрофлоры в присутствии композитов на основе диоксида титана при облучении видимым светом / М. Л. Беликов, Н. В. Фокина, А. С. Сошина, С. А. Сафарян // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 38–43. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.006.

Original article

## PHOTOCATALYTIC INACTIVATION OF BACTERIAL MICROFLORA IN PRESENCE OF TITANIUM DIOXIDE-BASED COMPOSITES WHEN IRRADIATED WITH VISIBLE LIGHT

**Maxim L. Belikov<sup>1</sup>, Nadezhda V. Fokina<sup>2</sup>, Anastasia S. Soshina<sup>3</sup>, Sergey A. Safaryan<sup>4</sup>**

<sup>1,4</sup>I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

<sup>2,3</sup>Institute of Industrial Ecology Problems of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

<sup>1</sup>m.belikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5585-0537>

<sup>2</sup>nadezdavf@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2936-5252>

<sup>3</sup>anastasiya.soshina97@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4173-6992>

<sup>4</sup>s.safarian@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0838-9909>

### Abstract

The paper presents the results of studies of photocatalytic inactivation of gram-negative (*Pseudomonas fluorescens*) and gram-positive (*Micrococcus* sp.) bacteria in the presence of photocatalysts based on titanium dioxide modified with cationic impurities (W) when irradiated with visible light of natural or artificial origin.

### Keywords:

titanium dioxide, tungsten, photocatalysis, inactivation, gram-negative and gram-positive bacteria, visible light

### For citation:

Photocatalytic inactivation of bacterial microflora in presence of titanium dioxide-based composites when irradiated with visible light / M. L. Belikov, N. V. Fokina, A. S. Soshina, S. A. Safaryan // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 38–43. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.006.

### Введение

В более ранних работах авторами была показана высокая фотокаталитическая активность (ФКА) ряда синтезированных фотокатализаторов на основе диоксида титана, модифицированного

различными катионными примесями, в процессах деструкции различных органических соединений при облучении видимым светом [1–8].

Цель данной работы состоит в том, чтобы показать возможность использования разработанных ФК в процессах фотокаталитической инактивации грамотрицательных (*Pseudomonas fluorescens*) и грамположительных (*Micrococcus* sp.) бактерий при облучении видимым светом.

### Материалы и методы

В качестве ФК в процессах фотокаталитической инактивации бактериальной микрофлоры применялись образцы диоксида титана, модифицированного вольфрамом, прокаленные при температуре 600 °С, так как ранее [7] авторами было показано, что эти фотокатализаторы проявляют наибольшую ФКА при деструкции различных органических веществ.

В качестве бактериальных клеток использовали грамотрицательные бактерии *Pseudomonas fluorescens*, грамположительные бактерии *Micrococcus* sp., полученные из лабораторного фонда лаборатории экологии микроорганизмов Института проблем промышленной экологии Севера (ИППЭС КНЦ РАН).

Предварительная проверка ФК на микробную обсемененность показала, что они не содержат жизнеспособных культивируемых клеток микроорганизмов.

Эффективность фотокатализаторов оценивали по степени ингибирования роста бактериальных клеток 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 °С в течение 72 ч по формуле [9]

$$N = M \cdot P / V, \quad (1)$$

где  $N$  — КОЕ в 1 мл исходного инокулята;  $P$  — разведение, из которого сделан высеv;  $P = 10^n$  ( $10$  — 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 фотокатализаторов рассчитывали по формуле [10]

$$AA = \log (N_0 / N_1), \quad (2)$$

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 модифицированным вольфрамом  $TiO_2$  генезиса и промышленный  $TiO_2$  фирмы Degussa (P-25), предложенный ранее в качестве стандарта сравнения [11].

Маркировка образцов модифицированного диоксида титана, например 600-W-5, содержит данные о температуре термообработки (600 °С), модифицирующем металле (W) и его содержании в продукте (5 мас. %).

### Результаты исследований

В табл. 1 показано, как изменяется численность грамотрицательных бактериальных клеток *Pseudomonas fluorescens* при облучении видимым светом искусственного происхождения ( $E = 4300$  лк) в присутствии различных фотокатализаторов, концентрация которых для всех образцов составляла 10 мг/мл.



Таблица 1  
Изменение численности бактериальных клеток (*Pseudomonas fluorescens*) в зависимости от времени облучения в присутствии различных ФК (10 мг/мл)

Образец	Численность бактериальных клеток, $\times 10^7$ кл/мл	
	Исходная	Через 24 часа
Контроль	6,3	361
P-25	2,1	132
TiO <sub>2</sub>	1,5	130
600-W-5	1,8	102
600-W-20	1,4	0
600-W-30	1,2	0,4

( $E = 14\ 500$  лк), итоги представлены на рис. 1.

Видно, что в первые 45 мин облучения бактериальной суспензии численность бактериальных клеток снижается на 5 порядков, а спустя 120 мин колониеобразующих бактериальных клеток при концентрации ФК 10 мг/мл не обнаруживается.

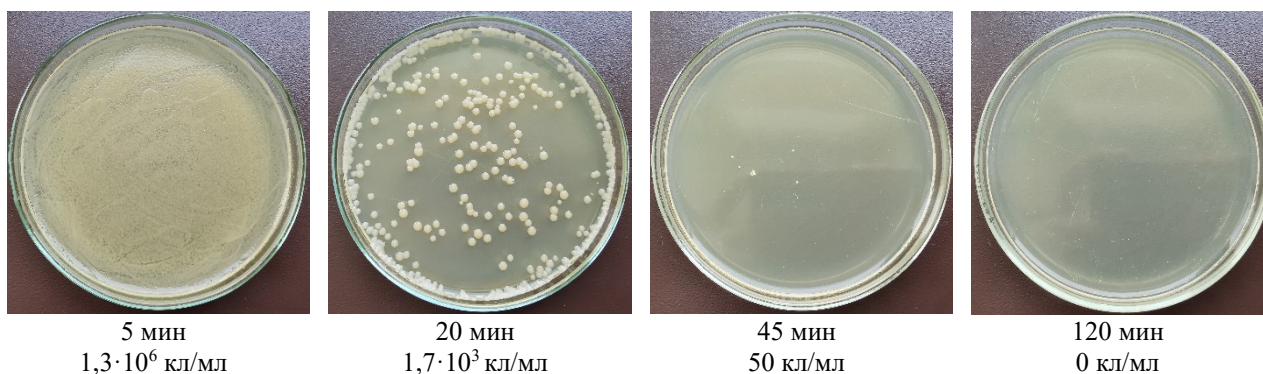


Рис. 1. Изображения колоний *Pseudomonas fluorescens* на чашке с агаром после облучения видимым светом ( $E = 14\ 500$  лк) в присутствии ФК 600-W-20 (10 мг/мл). Исходная численность бактерий  $2,0 \cdot 10^6$  кл/мл

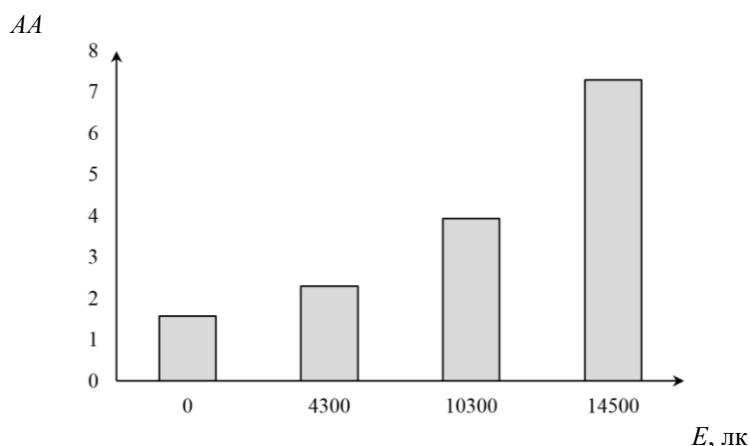
Была изучена антибактериальная активность ФК (600-W-20) по отношению к *Pseudomonas fluorescens*, показано, что она существенно зависит от степени освещенности (рис. 2).

С увеличением степени освещенности антибактериальная активность фотокатализаторов увеличивается. При нулевой освещенности фотокатализатор в первые 90 мин проявляет некоторую антибактериальную активность, которая затухает при его и бактерий дальнейшем контакте. Подобное наблюдалось и в других работах [12, 13] по изучению фотокаталитической деструкции бактериальных клеток с помощью ФК. Авторы настоящей работы считают, что в первые десятки минут это может быть связано с так называемым фактором предварительной активации ФК светом на воздухе при хранении в стеклянных сосудах, а также проникновением инфракрасного излучения, например, от встряхивающего устройства, при работе которого образуется теплота. Так, в работе [3] авторами показана высокая ФКА W-модифицированного диоксида титана в процессах разложения красителей при облучении светом с длиной волны более 900 нм.

Ранее было показано [14], что разработанные нами ФК, в частности образцы 600-W-10 и 600-Fe-5, также приводят к существенной фотокаталитической инактивации грамотрицательных бактерий еще одного вида рода *Pseudomonas* (*Pseudomonas alcaliphila*), однако образец 600-Fe-5 уступает образцу 600-W-10. В табл. 2 и на рис. 3 показано изменение численности грамположительных бактериальных клеток рода *Micrococcus* sp.

Из табл. 1 видно, что использование в качестве фотокатализаторов коммерческого P-25, чистого TiO<sub>2</sub> и образца 600-W-5 не приводит к ингибированию и деструкции бактерий *Pseudomonas fluorescens*. Применение образцов 600-W-20 и 600-W-30 приводит к существенному как ингибированию роста бактерий, так и к их сокращению. Через 24 ч облучения бактериальной суспензии в присутствии 600-W-20 колониеобразующих бактериальных клеток не обнаруживается.

Исследована кинетика фотокаталитической инактивации бактериальных клеток с использованием образца 600-W-20 при облучении светом естественного происхождения



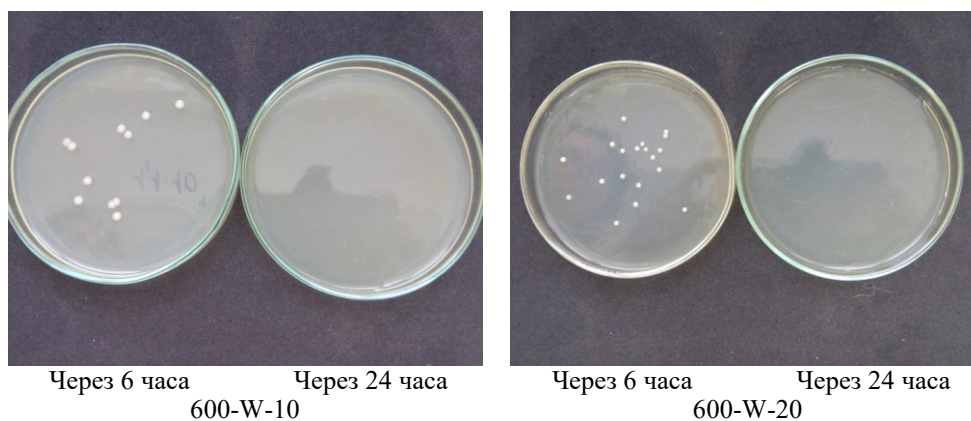
**Рис. 2.** Зависимость антибактериальной активности (AA) ФК (10 мг/мл) от степени освещенности. Продолжительность облучения 3 ч

Таблица 2

Изменение численности бактерий (*Micrococcus* sp.) в зависимости от времени облучения в присутствии ФК (5 мг/мл)

Образец	Численность бактериальных клеток, $\times 10^4$ кл/мл			
	Исходная	Через 3 ч	Через 6 ч	Через 24 ч
TiO <sub>2</sub>	2,5	0,4	0,17	0,01
600-W-5	2,5	0,1	0,025	0,006
600-W-10	160	1,1	0,074	0,013
600-W-20	160	1.8	0.11	0

Из табл. 2 видно, что фотокаталитическая инактивация и деструкция грамположительных бактерий рода *Micrococcus* sp., в отличие от грамотрицательных бактерий *Pseudomonas fluorescens*, наблюдается не только при использовании в качестве фотокатализаторов образцов 600-W-20, но и при использовании чистого TiO<sub>2</sub> и образца 600-W-5, что, по-видимому, связано не только с различиями в строении клеточных стенок и их химическим составом, но и с более высокой степенью освещенности при облучении естественным видимым светом.



**Рис. 3.** Изображения колоний *Micrococcus* sp. на чашке Петри с агаром после облучения видимым светом ( $E = 14000$  лк) в присутствии ФК 600-W-10 и 600-W-20 (5 мг/мл). Исходная численность бактерий  $1,6 \cdot 10^6$  кл/мл (изображение представляет собой сплошной бактериальный ковер)

На рис. 3 наглядно показано изменение численности бактериальных клеток через 6 и 24 ч облучения бактериальной суспензии в присутствии ФК. Спустя 24 ч практически во всех случаях

количество бактерий стремится к нулю. При использовании образца 600-W-20 колониеобразующих клеток, как и в случае с бактериями *Pseudomonas fluorescens* (см. табл. 1), не обнаруживается.

## Выводы

Показана возможность фотокаталитической инактивации грамотрицательных (*Pseudomonas fluorescens*) и грамположительных (рода *Micrococcus* sp.) бактерий в присутствии различных фотокатализаторов на основе диоксида титана, модифицированного катионными примесями, при облучении видимым светом естественного или искусственного происхождения.

Наиболее эффективным фотокатализатором в процессах фотокаталитической инактивации как грамотрицательных, так и грамположительных бактерий является образец 600-W-20.

Стоит отметить, что образцы чистого  $\text{TiO}_2$  и 600-W-5 проявляют существенную ФКА в процессе инактивации грамположительных бактерий *Micrococcus* sp., чего не наблюдается по отношению к грамотрицательным бактериям *Pseudomonas fluorescens*.

Показано, что с увеличением степени освещенности увеличивается антибактериальная активность ФК.

## Список источников

1. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л. Фотокаталитическая активность модифицированного железом диоксида титана // Химическая технология. 2012. № 2. С. 75–82.
2. Фотокаталитическая активность мезопористых нанокомпозитов  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  / Т. А. Седнева [и др.] // Доклады Академии наук. 2012. Т. 447, № 5. С. 523–525.
3. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Калинин В. Т., Беликов М. Л. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана / Т. А. Седнева [и др.] // Доклады Академии наук. 2012. Т. 443, № 2. С. 195–197.
4. Фотокаталитические композиты на основе  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  / Т. А. Седнева [и др.] // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 4. С. 395–403.
5. Синтез и физико-химические свойства фотокаталитических оксидных композитов на основе титана (IV) и кобальта (II) / Т. А. Седнева [и др.] // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 2. С. 187–196.
6. 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.
7. Беликов М. Л., Седнева Т. А., Локшин Э. П. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксид титана, модифицированного вольфрамом // Неорганические материалы. 2021. Т. 47, № 2. С. 154–162.
8. Беликов М. Л., Сафарян С. А. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного молибденом // Неорганические материалы. 2022. Т. 58, № 7. С. 742–749.
9. Аристовская В. В., Владимирская М. Е., Голлербах М. М. Большой практикум по микробиологии: учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1962. 491 с.
10. Caballero L., Whitehead K. A., Allen N. S., Verran J. Inactivation of *Escherichia coli* on immobilized  $\text{TiO}_2$  using fluorescent light // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2009. Vol. 202. P. 92–98.
11. Matthews R. W., McEvoy S. R. Destruction of Phenol in Water with Sun, Sand, and Photocatalysis // Solar Energy. 1992. Vol. 49. P. 507–513.
12. Photo-induced toxicity of tungsten oxide photochromic nanoparticles / A. L. Popov [et al.] // J. Photochemistry & Photobiology, B: Biology. 2018. Vol. 178. P. 395–403.
13. Antibacterial Activity of  $\text{TiO}_2$  Photocatalyst Alone or in Coatings on *E. coli*: The Influence of Methodological Aspects / T. Verdier [et al.] // Coatings. 2014. Vol. 4, No. 3. P. 670–686.
14. Инактивация бактерий в присутствии фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$ , модифицированного вольфрамом или железом, при облучении видимым светом / С. А. Сафарян [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. Химические технологии, науки о материалах, металлургия. Вып. 6: [Доклады XVI Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов вузов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий», 20–22 апреля 2022 г.]. 2022. Т. 13, № 1. С. 217–222.

## References

1. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L. Fotokataliticheskaya aktivnost' modifitsirovannogo zhelezom dioksida titana [Photocatalytic susceptibility of iron-modified titanium dioxide]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology]. 2012, No. 2, pp. 75–82. (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-himicheskie svojstva fotokataliticheskikh 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. Belikov M. L., Sedneva T. A., Lokshin E. P. Sintez, svojstva i fotokataliticheskaya aktivnost' v vidimom svete nestekhiometricheskikh 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.).
7. Belikov M. L., Sedneva T. A., Lokshin E. P. Adsorbciionnye 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.).
8. Belikov M. L., Safaryan S. A. Adsorbciionnye 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.).
9. Aristovskaya V. V., Vladimirskaya M. E., Gollerbah M. M. *Bol'shoy praktikum po mikrobiologii* [Large Microbiology Workshop]. Moscow, Vysshaya Shkola, 1962. 491 p.
10. Caballero L., Whitehead K. A., Allen N. S., Verran J. Inactivation of *Escherichia coli* on immobilized  $TiO_2$  using fluorescent light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, Vol. 202, pp. 92–98.
11. Matthews R. W., McEvoy S. R. Destruction of Phenol in Water with Sun, Sand, and Photocatalysis. *Solar Energy*, 1992, Vol. 49, pp. 507–513.
12. 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. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, 2018, Vol. 178, pp. 395–403.
13. 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.
14. Safaryan S. A., Belikov M. L., Fokina N. V., Redkina V. V. Inaktivaciya bakterij v prisutstvii fotokatalizatorov na osnove  $TiO_2$ , modificirovannogo vol'framom ili zhelezom, pri obluchenii vidimym svetom [Inactivation of bacteria in the presence of photocatalysts based on  $TiO_2$  modified with tungsten or iron when irradiated with visible light]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki*. [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Technical Sciences]. 2022, Vol. 13, No. 1, pp. 217–222. (In Russ.).

### **Информация об авторах**

**М. Л. Беликов** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;  
**Н. В. Фокина** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;  
**А. С. Сошина** — магистрант, инженер;  
**С. А. Сафарян** — аспирант, инженер-исследователь.

### **Information about the authors**

**M. L. Belikov** — PhD (Engineering), Senior Researcher;  
**N. V. Fokina** — PhD (Engineering), Senior Researcher;  
**A. S. Soshina** — Master degree student, Engineer;  
**S. A. Safaryan** — Graduate Student, Research Engineer.

Статья поступила в редакцию 12.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.  
The article was submitted 12.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья  
УДК 535.375.54  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.007

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ LiNbO<sub>3</sub>:Y(0,24):Mg(0,63 мас. %), LiNbO<sub>3</sub>:Y(0,46 мас. %), LiNbO<sub>3</sub>:Mg(0,5 мас. %) ПО ИК-СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ОН-ГРУПП

Любовь Александровна Бобрева<sup>1</sup>, Николай Васильевич Сидоров<sup>2</sup>,  
Михаил Николаевич Палатников<sup>3</sup>

<sup>1-3</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

<sup>1</sup>[l.bobreva@ksc.ru](mailto:l.bobreva@ksc.ru), <http://orcid.org/0000-0001-5367-295X>

<sup>2</sup>[n.sidorov@ksc.ru](mailto:n.sidorov@ksc.ru), <http://orcid.org/0000-0003-1075-7421>

<sup>3</sup>[m.palatnikov@ksc.ru](mailto:m.palatnikov@ksc.ru), <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

### Аннотация

Методом ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний ОН-групп исследованы монокристаллы LiNbO<sub>3</sub>:Y(0,24):Mg(0,63 мас. %), LiNbO<sub>3</sub>:Mg(0,5 мас. %), LiNbO<sub>3</sub>:Y(0,46 мас. %). Установлено, что полосы поглощения в диапазоне частот 3465–3488 см<sup>-1</sup>, связаны с нарушением стехиометрии в кристалле из-за наличия точечных дефектов (V<sub>Li</sub>, Nb<sub>Li</sub>) и образованных с ними комплексных дефектов V<sub>Li</sub>-OH, Nb<sub>Li</sub>-OH. Показано, что часть катионов Y<sup>3+</sup> при внедрении в кристаллическую решетку LiNbO<sub>3</sub>:Y(0,46 мас. %) образует комплексные дефекты Y<sub>Nb</sub><sup>3+</sup>-OH, Y<sub>Li</sub><sup>3+</sup>-OH-Y<sub>Nb</sub><sup>3+</sup>, которым соответствуют полосы поглощения с частотой 3527, 3535 см<sup>-1</sup>. Вследствие большого ионного радиуса иттрия на ИК-спектре регистрируется сдвиг частот в длинноволновую область. Показано, что наличие легирующей примеси магния в кристалле двойного легирования увеличивает эффективный коэффициент распределения примеси Y в кристалле и многократно повышает люминесценцию редкоземельного иона.

### Ключевые слова:

ниобат лития, монокристалл, ИК-спектры, ОН-группы, двойное легирование

### Для цитирования:

Бобрева, Л. А. Исследование структурных особенностей кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Y(0,24):Mg(0,63 мас. %), LiNbO<sub>3</sub>:Y(0,46 мас. %), LiNbO<sub>3</sub>:Mg(0,5 мас. %) по ИК-спектрам поглощения в области валентных колебаний ОН-групп / Л. А. Бобрева, Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 44–49. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.007.

Original article

## INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL FEATURES OF CRYSTALS LiNbO<sub>3</sub>:Y(0,24):Mg(0,63 wt. %), LiNbO<sub>3</sub>:Y(0,46 wt. %) LiNbO<sub>3</sub>:Mg(0,5 wt. %) FROM INFRARED ABSORPTION SPECTRA IN THE REGION OF VALENCE VIBRATIONS OF OH-GROUPS

Lyubov A. Bobreva<sup>1</sup>, Nikolay V. Sidorov<sup>2</sup>, Mikhail N. Palatnikov<sup>3</sup>

<sup>1-3</sup>I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

<sup>1</sup>[l.bobreva@ksc.ru](mailto:l.bobreva@ksc.ru), <http://orcid.org/0000-0001-5367-295X>

<sup>2</sup>[n.sidorov@ksc.ru](mailto:n.sidorov@ksc.ru), <http://orcid.org/0000-0003-1075-7421>

<sup>3</sup>[m.palatnikov@ksc.ru](mailto:m.palatnikov@ksc.ru), <http://orcid.org/0000-0001-9686-0563>

### Abstract

Single crystals LiNbO<sub>3</sub>:Y(0.24):Mg(0.63 wt. %), LiNbO<sub>3</sub>:Mg(0.5 wt. %), LiNbO<sub>3</sub>:Y(0.46 wt. %) were studied by infrared absorption spectroscopy in the area of valence vibrations of OH-groups. The absorption bands in the frequency range 3465–3488 cm<sup>-1</sup> associated with the violation of stoichiometry in the crystal due to sharpened defects (V<sub>Li</sub>, Nb<sub>Li</sub>) and formed complex defects V<sub>Li</sub>-OH, Nb<sub>Li</sub>-OH. A part of Y<sup>3+</sup> cations forms complex defects Y<sub>Nb</sub><sup>3+</sup>-OH, Y<sub>Li</sub><sup>3+</sup>-OH-Y<sub>Nb</sub><sup>3+</sup>, which correspond to the absorption bands 3527, 3535 cm<sup>-1</sup> in crystal LiNbO<sub>3</sub>:Y (0.46 wt. %).

The introduction of magnesium alloying impurity into the double-doped crystal increases the effective distribution coefficient of the rare-earth impurity in the crystal and increases the luminescence of rare-earth ions by 8 times.

### Keywords:

lithium niobate, single crystal, IR-spectra, OH-groups, double doping

#### For citation:

Bobreva, L. A. Investigation of the structural features of crystals  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63 \text{ wt. } \%)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,46 \text{ wt. } \%)$   $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0,5 \text{ wt. } \%)$  from infrared absorption spectra in the region of valence vibrations of ON-groups / L. A. Bobreva, N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 44–49. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.007.

Монокристаллы ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ), номинально чистые и легированные, являются в настоящее время хорошо востребованными материалами квантовой электроники, нелинейной оптики, акусто- и оптоэлектроники.  $\text{LiNbO}_3$  — кислородно-октаэдрическая фаза нестехиометрическая переменного состава с широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме. По этой причине монокристаллы  $\text{LiNbO}_3$  характеризуются глубокодефектной катионной подрешеткой, состояние дефектности которой можно эффективно регулировать путем легирования и изменения стехиометрии. Исследования дефектной структуры кристаллов двойного легирования необходимы для создания оптически прочных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Re}:\text{Mg}$  (Re — редкоземельная примесь) с малыми фоторефрактивным эффектом и фотолюминесценцией, что важно при создании материалов для преобразования лазерного излучения и активно-нелинейных лазерных сред. Двойное легирование является эффективным способом тонко регулировать геометрию кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{MeO}_6$  (Me — Li, Nb, вакансия V, примесный металл) структуры кристалла, упорядочение структурных единиц катионной подрешетки, определяющих сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства кристалла [1, 2]. Водород является примесью, которая всегда присутствует в кристаллах ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$ , выращенных по методу Чохральского в атмосфере воздуха [3, 4]. Водород в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  образует гидроксильный комплекс  $\text{OH}^-$ . Расположение атомов водорода в структуре меняется в зависимости от отношения  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$  и концентрации легирующей добавки [3, 4]. Присутствие  $\text{OH}^-$ -групп влияет на такие свойства кристалла  $\text{LiNbO}_3$ , как фотолюминесценция, фоторефракционная термофиксация, темновая проводимость, фоторефрактивная чувствительность [3].

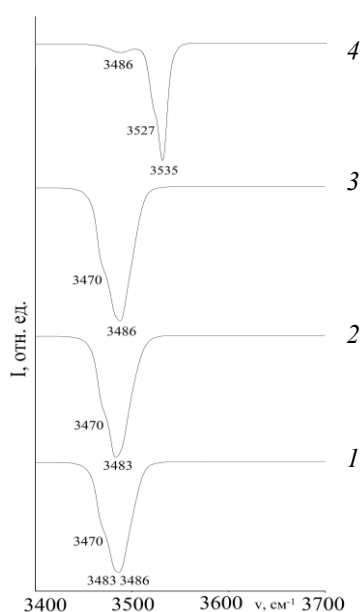
В данной работе по изменениям в ИК-спектрах поглощения в области валентных колебаний  $\text{OH}^-$ -групп выполнены сравнительные исследования тонких особенностей структуры монокристаллов двойного легирования  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63 \text{ мас. } \%)$  и одинарного  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0,5 \text{ мас. } \%)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,46 \text{ мас. } \%)$ . Проведен анализ особенностей вхождения и влияния легирующих примесей  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на концентрацию  $\text{OH}^-$ -групп и характер комплексных дефектов, связанных с  $\text{OH}^-$ -группами в кристаллах.

#### Методика эксперимента

Кристаллы  $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63 \text{ мас. } \%)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0,5 \text{ мас. } \%)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,46 \text{ мас. } \%)$  и были выращены методом Чохральского по единой технологии, подробно описанной в работе [2]. Осуществлялось прямое легирование конгруэнтного (48,6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ) расплава ниобата лития. Все монокристаллы монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20 град/ч в температурном интервале от  $\sim 1240$ – $890$  °C в условиях приложения электрического напряжения. Контроль степени монодоменистности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ( $d_{33\text{ст}}$ ) кристаллической були. Образцы для исследования спектров ИК-поглощения вырезались из монодоменизированных кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры  $\sim 8 \times 7 \times 6$  мм<sup>3</sup>), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker.

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний  $\text{OH}^-$ -групп монокристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63 \text{ мас. } \%)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0,5 \text{ мас. } \%)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,46 \text{ мас. } \%)$ . В спектре ИК-поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{конгр}}$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63 \text{ мас. } \%)$



Спектры ИК-поглощения монокристаллов:

- 1 —  $\text{LiNbO}_3_{\text{конгр}}$ ;
- 2 —  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63 \text{ мас. \%})$ ;
- 3 —  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0,5 \text{ мас. \%})$ ;
- 4 —  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,46 \text{ мас. \%})$

и  $\text{LiNbO}_3\text{Mg}(0,5 \text{ мас. \%})$  в области валентных колебаний  $\text{OH}^-$ -групп проявляются полосы поглощения с частотами 3470, 3482, 3483 и 3486  $\text{см}^{-1}$ . Проявление данных полос в диапазоне частот 3465–3488  $\text{см}^{-1}$  связано с нарушением стехиометрии в кристалле из-за точечных дефектов ( $V_{\text{Li}}$ ,  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) и образованных с ними комплексных дефектов  $V_{\text{Li}}\text{-OH}$ ,  $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$ . Основными точечными дефектами в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  являются  $V_{\text{Li}}$  и  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [5]. В конгруэнтном кристалле  $\text{LiNbO}_3$  ( $[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,946$ ) дефект  $V_{\text{Li}}$  является результатом дефицита лития. Дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  образуются преимущественно в результате избытка ниобия, который занимает основные позиции лития в кристаллической решетке  $\text{LiNbO}_3$ . При нарушении стехиометрии и легировании в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  изменяются длины химических связей  $\text{Li-O}$ ,  $\text{Nb-O}$ ,  $\text{Me-O}$  и геометрия кислородно-октаэдрических кластеров  $\text{MeO}_6$ . Ковалентные связи  $\text{Nb-O}$  значительно сильнее, чем ионные связи  $\text{Li-O}$  [6]. Различие прочности химических связей и почти одинаковых ионных радиусов  $\text{Li}^+$  (0,066 нм) и  $\text{Nb}^{5+}$  (0,069 нм) приводит к тому, что в нестехиометрических кристаллах дополнительные ионы Nb занимают основные позиции Li, создавая точечные дефектные центры  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ . Разность зарядов ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  и легирующих катионов приводит к появлению дополнительных точечных

дефектов  $V_{\text{Li}}^-$ , которые необходимы для поддержания зарядовой нейтральности кристаллической решетки  $\text{LiNbO}_3$ . Наряду с точечными дефектами  $V_{\text{Li}}^-$  и  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ , в кристаллической решетке существуют и другие дефекты: атом водорода, связанный с атомом кислорода водородной связью, формирует  $\text{OH}^-$ -комплекс [3, 4]; дефект  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  путем захвата электрона образует свободный полярон ( $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ ), полярон малого радиуса ( $\text{Nb}_{\text{Li}}^{3+}$ ), биполярон ( $\text{Nb}_{\text{Li}}^{3+} - \text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ ), — уверенно проявляющиеся в спектрах фотолюминесценции [1, 7]. Таким образом, отход от стехиометрии приводит к формированию высокой степени структурного беспорядка и созданию большого количества точечных и комплексных дефектов в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . При этом точечные дефекты катионной подрешетки нарушают порядок локализации катионов и вакантных октаэдров ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ , вакансия) вдоль полярной оси, образуют в запрещенной зоне оптически активные энергетические подуровни и увеличивают фоторефрактивный эффект, электрическую проводимость в кристалле.

В ИК-спектре поглощения кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,46 \text{ мас. \%})$  наблюдается сдвиг частот в высокочастотную область и расщепление полосы поглощения на несколько компонентов 3486, 3527, 3535  $\text{см}^{-1}$  (рис.) Появление полос поглощения в диапазоне частот 3490–3585  $\text{см}^{-1}$  связано с изменением особенностей вхождения легирующей примеси  $\text{Y}^{3+}$  в структуру кристалла, вследствие образования комплексных дефектов ( $\text{Y}_{\text{Nb}}^{3+}\text{-OH}$ ,  $\text{Y}_{\text{Li}}^{3+}\text{-OH-Y}_{\text{Nb}}^{3+}$ ). Катионы  $\text{Y}^{3+}$  при внедрении в кристаллическую решетку  $\text{LiNbO}_3$ , вследствие большего их ионного радиуса (0,106 нм) по сравнению радиусами ионов  $\text{Nb}^{5+}$  (0,068 нм) и  $\text{Li}^+$  (0,066 нм), значительно искажают кислородные октаэдры и увеличивают разупорядочение катионной подрешетки вдоль полярной оси, что приводит к сдвигу частот на ИК-спектре в длинноволновую область.

Из спектра ИК-поглощения можно рассчитать концентрацию  $\text{OH}^-$ -групп по методу Клавира [8]. Точность расчета определяется сложностью спектра ИК-поглощения в области валентных колебаний  $\text{OH}^-$ -групп.

Данные таблицы показывают, что более высокая концентрация  $\text{OH}^-$ -групп характерна для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0,5 \text{ мас. \%})$ . В кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,46 \text{ мас. \%})$  концентрация  $\text{OH}^-$ -групп чуть больше, чем в кристалле  $\text{LiNbO}_3_{\text{конгр}}$ . Поскольку легирующая примесь  $\text{Y}^{3+}$  имеет больший ионный

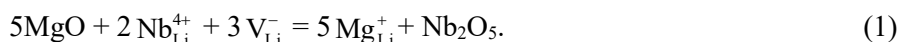
Концентрация ОН-групп в исследуемых образцах

Кристалл	Концентрация ОН-групп (см <sup>-3</sup> )
LiNbO <sub>3</sub> конгр	3,26 · 10 <sup>17</sup>
LiNbO <sub>3</sub> :Y(0,24):Mg(0,63 мас. %)	5,83 · 10 <sup>17</sup>
LiNbO <sub>3</sub> :Mg (0,5 мас. %)	5,90 · 10 <sup>17</sup>
LiNbO <sub>3</sub> :Y(0,46 мас. %)	3,87 · 10 <sup>17</sup>

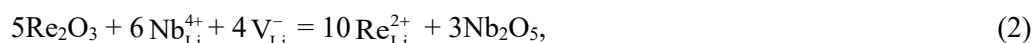
радиус (0,106 нм), в кристалле LiNbO<sub>3</sub>:Y(0,46 мас. %) лишь небольшая часть редкоземельных ионов участвует в формировании дефектного комплекса Y-ОН и влияет на концентрацию ОН-групп. Увеличение концентрации дефектов, обусловленных присутствием ОН-групп в кристаллах LiNbO<sub>3</sub>:Mg(0,5 мас. %) и LiNbO<sub>3</sub>:Y(0,24):Mg(0,63 мас. %) по сравнению

с другими исследованными кристаллами, связано с разными механизмами вхождения легирующих примесей в структуру кристалла.

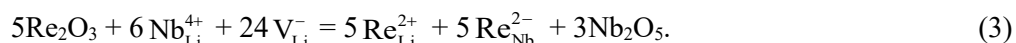
В кристаллах двойного легирования редко- и щелочноземельной примесью сильно изменяется состояние дефектности структуры кристалла, что можно использовать для усиления интенсивности люминесценции редкоземельных ионов в кристалле LiNbO<sub>3</sub> [9]. Эффективный коэффициент распределения трехвалентной примеси довольно низкий ( $k_{эф} = 0,1$ ), он несколько увеличивается при введении магния в качестве второй легирующей примеси [10]. В кристаллах одинарного легирования LiNbO<sub>3</sub> избыток дополнительных ионов Nb (точечных дефектных центров Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup>) исчезает при легировании катионами магния вблизи концентрационного порога приблизительно 0,5 мас. % MgO, которые замещают эти позиции, что приводит к некоторому упорядочению структурных единиц катионной подрешетки и образованию «стехиометрически чистого» (без точечных дефектов Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup>) кристалла LiNbO<sub>3</sub>:Mg(0,5 мас. %). В исследованиях [10] показано, что в кристаллической структуре LiNbO<sub>3</sub> существует четыре позиции, которые может занять трехвалентная легирующая примесь: две октаэдрические основные позиции Li и Nb, свободный октаэдр и тетраэдрическая вакантная позиция. Трехвалентные редкоземельные примеси влияют на фотопроводимость сильнее, чем двухвалентные, хотя уровень легирования трехвалентных примесей для получения таких эффектов намного меньше. Это обусловлено различием условий зарядовой компенсации. Согласно модели Li-вакансий, вхождение легирующей двухвалентной примеси можно описать следующим образом [11]:



Вхождение трехвалентной редкоземельной примеси (Re<sup>3+</sup>) возможно как в позиции лития [25]:



так и в позиции ниобия, образуя самокомпенсирующуюся пару.



Эксперименты, представленные в работах [12, 13], показали, что редкоземельные ионы расположены в октаэдрических позициях Li, но вследствие их большого размера смещены от центра к ближайшей кислородной плоскости на 0,46 Å. В исследованиях [15] считается, что редкоземельные ионы в структуре кристалла LiNbO<sub>3</sub> занимают основные позиции Nb<sup>5+</sup>, вынуждая Nb<sup>5+</sup> внедряться в вакантные октаэдры, создавая кластеризацию в катионной подрешетке и, тем самым увеличивая разупорядочение катионов и вакансий вдоль полярной оси. Солегирирование катионами Y<sup>3+</sup> кристалла LiNbO<sub>3</sub>:Y:Mg в малых количествах приводит к небольшому разупорядочению структуры. В то время как легирование катионами Mg<sup>2+</sup> кристалла LiNbO<sub>3</sub>:Y:Mg приводит к сильному изменению внутренней дефектной структуры кристалла, оно так же является эффективным способом получения яркой люминесценции редкоземельных ионов в кристаллах двойного легирования LiNbO<sub>3</sub>:Y:Mg. Поскольку катионы магния в кристалле LiNbO<sub>3</sub>:Re:Mg замещают позиции точечных дефектных центров Nb<sub>Li</sub><sup>4+</sup>, меняя группу дефектов с (Nb<sub>Li</sub>)<sup>4+</sup>-4(V<sub>Li</sub>)<sup>-</sup> на (Mg<sub>Li</sub>)<sup>+</sup>-4(V<sub>Li</sub>)<sup>-</sup>, согласно модели Li-вакансий. В результате солегирирования магнием концентрация точечных дефектов Nb<sub>Li</sub> снижается, следовательно, уменьшается и количество центров тушения (Nb<sub>Li</sub>). Таким образом, больше энергии будет передано ионам Re<sup>3+</sup> в кристаллах двойного легирования, а значит, излучение ионов Re<sup>3+</sup> усилится. Согласно



данным работы [9], интенсивность люминесценции ионов  $\text{Re}^{3+}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Re}:\text{Mg}$  почти в 8 раз больше, чем в кристалле одинарного легирования  $\text{LiNbO}_3:\text{Re}$ .

### Заключение

Исследованы спектры ИК-поглощения в области валентных колебаний  $\text{OH}^-$ -групп кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63 \text{ мас. } \%)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(0,5 \text{ мас. } \%)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,46 \text{ мас. } \%)$ , полученных путем прямого легирования расплава ниобата лития конгруэнтного состава. Обнаружено, что в спектрах проявляются полосы поглощения в диапазоне частот  $3465\text{--}3488 \text{ см}^{-1}$ , связанные с нарушением стехиометрии кристалла из-за точечных дефектов ( $\text{V}_{\text{Li}}$ ,  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) и образованных с ними комплексных дефектов  $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$ ,  $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-OH}$ . Для ИК-спектра кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,46 \text{ мас. } \%)$  наблюдается сдвиг частот вследствие большего ионного радиуса иттрия, чем у других ионов в кристаллической решетке  $\text{LiNbO}_3$ . Появление новых полос поглощения  $3527, 3535 \text{ см}^{-1}$  связано с участием лишь небольшой части катионов иттрия в формировании комплексных дефектов  $\text{Y}_{\text{Nb}}^{3+}\text{-OH}$ ,  $\text{Y}_{\text{Li}}^{3+}\text{-OH-Y}_{\text{Nb}}^{3+}$ . По этой причине расчетная концентрация  $\text{OH}^-$ -групп самая низкая среди исследованных нами легированных кристаллов. Легирование катионами магния ( $0,5 \text{ мас. } \%$   $\text{MgO}$ ) приводит к образованию «стехиометрически чистого» (без точечных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ ) кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , но повышает концентрацию  $\text{OH}^-$ -групп в кристалле. Кристалл двойного легирования  $\text{LiNbO}_3:\text{Y}(0,24):\text{Mg}(0,63 \text{ мас. } \%)$  в ряду исследованных кристаллов характеризуется наиболее дефектной структурой, что подтверждается также данными спектроскопии комбинационного рассеяния света [1]. Введение катионов  $\text{Y}^{3+}$  в кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Re}:\text{Mg}$  приводит к небольшому разупорядочению структуры, в то же время легирующая примесь магния увеличивает эффективный коэффициент распределения редкоземельной примеси в кристалле и существенно повышает люминесценцию редкоземельных ионов.

### Список источников

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: Наука, 2003. 256 с.
2. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников [и др.]. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
3. Growth, defect structure, and THz application of stexiometric lithium niobate / K. Lengyel [et al.] // Appl. Phys. Rev. 2015. Vol. 2. P. 040601–040628.
4. Hydrogen in lithium niobate / J. M. Cabrera [et al.] // Advances in Physics. 1996. Vol. 45, No. 5. P. 349–392.
5. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi [et al.] // J. Solid State Chemistry. 1992. Vol. 101. P. 340–352.
6. Abrahams S. C., Reddy J. M., Bernstein J. L. Ferroelectric Lithium Niobate. Single Crystal X-Ray Diffraction study at  $24 \text{ }^\circ\text{C}$  // J. Physics and Chemistry of Solids. 1966. V. 27. № 6/7. P.997-1012
7. Sommerfeldt R., Holtman L., Kratzig E., Grabmaier B. C. The light-induced charge transport in  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ , Fe crystals // Ferroelectrics. 1989. Vol. 92. P. 219–225.
8. Klauer S., Wohlecke M., Kapphan S. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 2786.
9. Zhao L.-J., Yang J., Xu J.-J. Enhancement of  $\text{Er}^{3+}$  Luminescence in  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  Crystals // Chin. Phys. Lett. 2001. Vol. 18, No. 9. P. 1205–1210
10. Site-selective spectroscopy of  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}$  and  $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}$ , Mg crystals / G. Lifante [et al.] // Chem. Phys. Lett. 1991. Vol. 176. No. 5. P.483–488.
11. Optical-damage-resistant impurities (Mg, Zn, In, Sc) in lithium niobate / T. Volk [et al.] // Ferroelectrics. 1996. Vol. 183. P. 291–300.
12. Rebouta L. [et al.] // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. P. 3600.
13. Lorenzo A. [et al.] // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 67, No. 25. P. 3735.
14. Burns G., O’Kane D. F., Title R. S. Optical and Electron-Spin-Resonance Spectra of  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , and  $\text{Cr}^{3+}$ , in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  // Phys. Rev. 1968. Vol. 167. P. 314–320.

### References

1. Sidorov N. V., Voalk T. R., Mvrin B. N., Kalinnikov V. T. *Niobat litiya: defecty, fotorefractiya, kolabatelniy spektr, polyaritony* [Lithium Niobate: Defects, Photorefracton, Vibrational Spectra Polaritons]. Moscow, Nauka, 2003, 255 p.

2. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V., Biryukova I. V. *Fyndamentalnye aspekty texnologii silno legirovannyx kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of technology of heavily alloyed lithium niobate crystals]. Apatity, KSC RAS, 2017, 241 p.
3. Lengyel K., Peter A., Kovacs L., Corradi G., Palfavi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravec G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgar K. Growth, defect structure, and THz application of cexiometric lithium niobate. *Applied Physics Reviews*, 2015, Vol. 2, pp. 040601–040628.
4. Cabrera J. M., Olivares J., Carrascosa M., Rams J., Müller R. and Diéguez E. Hydrogen in lithium niobate. *Advances in Physics*, 1996, Vol. 45, No. 5, pp. 349–392.
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. Abrahams S. C., Reddy J. M., Bernstein J. L. Ferroelectric Lithium Niobate. Single Crystal X-Ray Diffraction study at 24 °C. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1966, Vol. 27, No. 6/7, pp. 997–1012.
7. Sommerfeldt R., Holtman L., Kratzig E., Grabmaier B. C. The light-induced charge transport in LiNbO<sub>3</sub>:Mg, Fe crystals. *Ferroelectrics*, 1989, Vol. 92, pp. 219–225.
8. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. *Physics Review. B.*, 1992, Vol. 45, pp. 2786.
9. Zhao L., Yang J., Xu J. Enhancement of Er<sup>3+</sup> Luminescence in LiNbO<sub>3</sub>:Mg Crystals. *Chinese Physics Letters*, 2001, Vol. 18, No. 9, pp. 1205–1210.
10. Lifante G., Cussd F., Jaque F., Sanz-Garcia J. A. Site-selective spectroscopy of Nd<sup>3+</sup> in LiNbO<sub>3</sub>:Nd and LiNbO<sub>3</sub>:Nd, Mg crystals. *Chemical Physics Letters*, 1991, Vol. 176, No. 5, pp. 483–488.
11. Volk T., Wohlecke' M., Rubinina N., Reichert A., Razumovski N. Optical-damage-resistant impurities (Mg, Zn, In, Sc) in lithium niobate. *Ferroelectrics*, 1996, Vol. 183, pp. 291–300.
12. Rebouta L., Smulders P. J. M., Boerma D. O., Aguillo F., Lopezda Silva M. F., Soares J. C. *Physics Review. B.*, 1993, Vol. 48, pp. 3600.
13. Lorenzo A., Jaffrezic H., Roux B., Boulon G., Garcia-Sole J. *Applied Physics Letters*, 1995, Vol. 67, No. 25, pp. 3735.
14. Burns G., O’Kane D. F., Title R. S. Optical and Electron-Spin-Resonance Spectra of Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, and Cr<sup>3+</sup> in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>. *Physics Review*, 1968, Vol. 167, pp. 314–320.

### *Информация об авторах*

**Л. А. Бобрева** — кандидат технических 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*

**L. A. Bobreva** — PhD (Engineering), Researcher;

**N. V. Sidorov** — Dr. Sc. (Physics), Chief Researcher;

**M. N. Palatnikov** — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья  
УДК: 669.85/86  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.008

## ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ КАРБОНАТА ЦЕРИЯ

**Елена Владимировна Богатырева<sup>1</sup>, Анастасия Игоревна Карташева<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва, Россия

<sup>1</sup>[helen\\_bogatureva@mail.ru](mailto:helen_bogatureva@mail.ru), <http://orcid.org/0000-0003-2753-3424>

<sup>2</sup>[anastasia162@yandex.ru](mailto:anastasia162@yandex.ru)

### Аннотация

Исследована возможность получения тонкодисперсного диоксида церия шарообразной формы низкотемпературной термообработкой карбоната церия. Показано, что при температуре термообработки 250–270 °С за 5–6 мин формируется тонкодисперсный диоксид церия шарообразной формы со средним размером частиц 1,4–1,7 мкм, а доля фракции менее 1 мкм составляет около 40 %.

### Ключевые слова:

церий, диоксид, карбонат

### Для цитирования:

Богатырева, Е. В. Оптимизация режимов термообработки карбоната церия / Е. В. Богатырева, А. И. Карташева // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 50–53. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.008.

Original article

## OPTIMIZATION OF CERIUM CARBONATE HEAT TREATMENT MODES

**Elena V. Bogatyreva<sup>1</sup>, Anastasia I. Kartasheva<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>MISIS University of Science and Technology, Moscow, Russia

<sup>1</sup>[helen\\_bogatureva@mail.ru](mailto:helen_bogatureva@mail.ru), <http://orcid.org/0000-0003-2753-3424>

<sup>2</sup>[anastasia162@yandex.ru](mailto:anastasia162@yandex.ru)

### Abstract

The possibility of obtaining spherical fine-grained cerium dioxide by low-temperature heat treatment of cerium carbonate has been studied. It is shown that fine-dispersed spherical cerium dioxide with an average particle size of 1.4–1.7 μm (the fraction of less than 1 μm is about 40 %) is formed in 5–6 minutes at 250–270 °C thermal treatment temperature.

### Keywords:

cerium, dioxide, carbonate

### For citation:

Bogatyreva, E. V. Optimization of cerium carbonate heat treatment modes / E. V. Bogatyreva, A. I. Kartasheva // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 50–53. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.008.

### Введение

В России основной источник редкоземельных металлов — лопаритовый концентрат. Произведенный ООО «Ловозерский ГОК» концентрат направляется на ОАО «Соликамский магниевый завод» (ОАО «СМЗ») для химико-металлургической переработки. Редкоземельной продукцией ОАО «СМЗ» являются карбонаты неразделенных РЗМ. Из-за отсутствия в России промышленных мощностей по разделению РЗМ и получению их индивидуальных соединений основная часть продукции предприятия экспортируется, поэтому исследования, направленные на создание опережающего научно-технологического задела в этой области, актуальны.

Развитие микро- и наноэлектроники увеличивает спрос на цериевые полирующие порошки (для химико-механической полировки чипов, кремниевых пластин и др.). Возрастает спрос оборонной промышленности на цериевые полирующие пасты для производства специального стекла, не тускнеющего под действием радиации и ультрафиолетового излучения.

На экспериментальном предприятии ООО «Лаборатория Инновационных технологий» экстракционное разделение РЗМ группового концентрата ОАО «СМЗ» ведут из азотнокислых растворов,

а в качестве осадителя применяют более дешевый, чем щавелевая кислота, реагент — соли угольной кислоты. Однако получения диоксида церия с контролируемой крупностью не налажено.

Цель работы — оптимизация режимов термообработки карбоната церия с получением порошка диоксида церия крупностью менее 1 мкм.

### Результаты исследований

В работе [1] исследовано влияние термообработки карбоната церия на структуру получаемого диоксида церия. Установлено, что при температуре 250 °С достигается максимальная удельная поверхность диоксида церия, а при температуре 400 °С конверсия карбоната церия в диоксид церия составляет 95 %.

В связи с этим целесообразно исследовать влияние температуры и продолжительности прокаливания карбоната церия на гранулометрический состав получаемого диоксида церия.

Для изучения влияния режимов термообработки карбоната церия на выход фракции диоксида церия менее 1 мкм применен метод математического планирования эксперимента — полный факторный эксперимент. Параметром оптимизации выбрана доля фракции менее 1 мкм (%), а в качестве факторов: температура термообработки (250–400 °С) и продолжительность термообработки (5–15 мин).

Выбор температурного режима термообработки карбоната церия обусловлен результатами работы [1] и результатами ДТА синтезированного авторами карбоната церия (рис. 1), которые подтвердили возможность получения диоксида церия из его карбоната при температурах до 400 °С, а также требованиям к современным технологиям по энергосбережению.

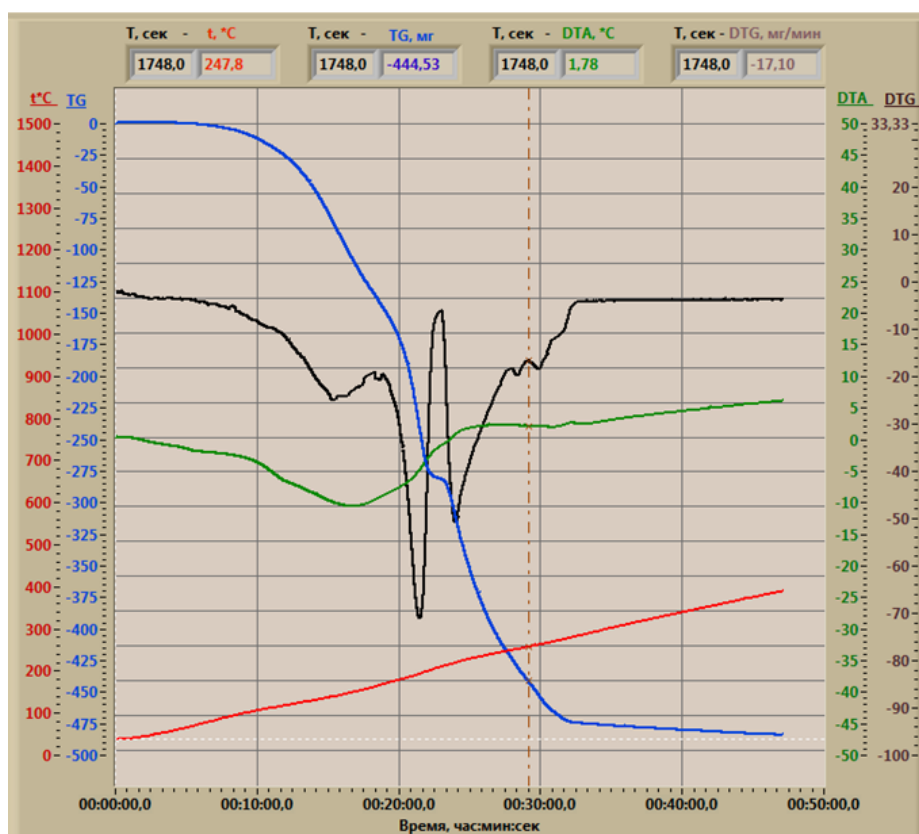
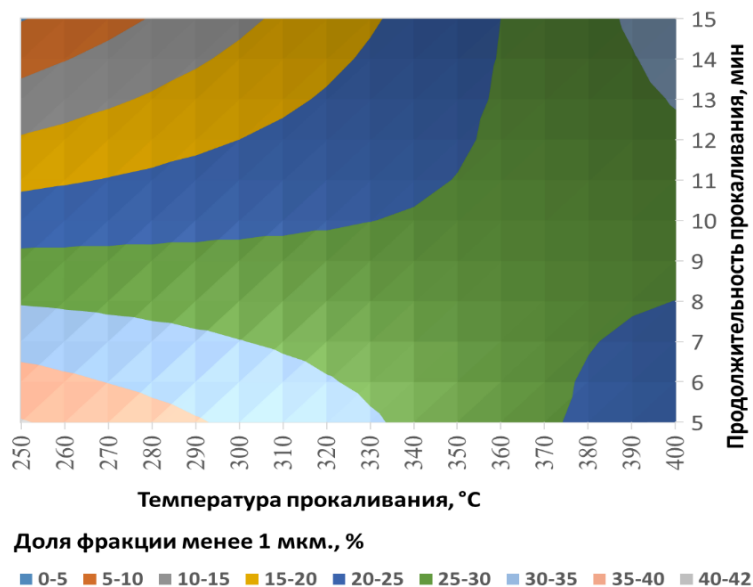


Рис. 1. Дифференциально термический анализ карбоната церия

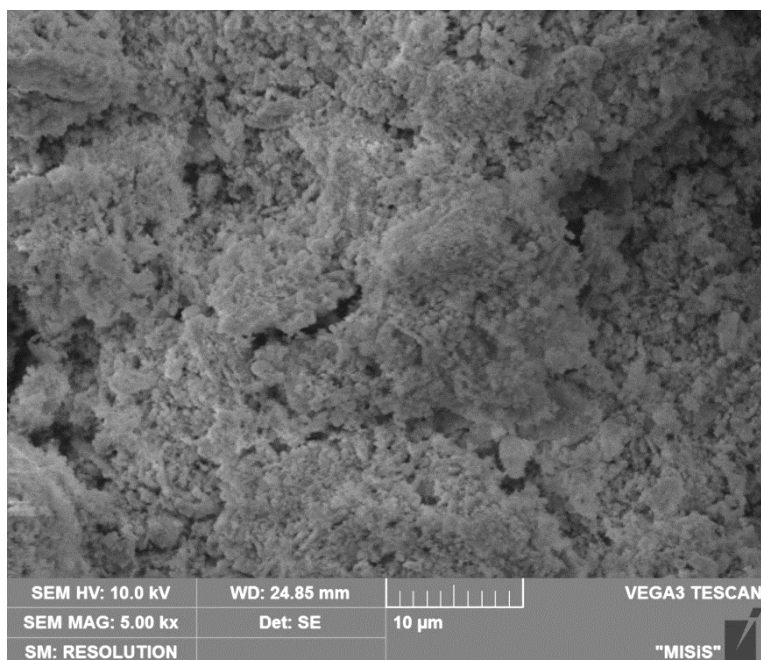
На основании результатов исследований рассчитанного уравнения регрессии и построена поверхность изменения доли фракции менее 1 мкм в осадках диоксида церия от термообработки карбоната церия (250–400 °С) и ее продолжительности (5–15 мин) (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что наибольшая доля (39–40 %) фракции менее 1 мкм достигается при температуре прокаливания 250–270 °С и продолжительности прокаливания 5–6 мин.

На рис. 3 представлена микрофотография осадка диоксида церия, полученного при прокаливании карбоната церия при температуре 250 °С. Средний размер частиц равен 1,4–1,7 мкм, а выход фракции менее 1 мкм составляет 35–40 %.



**Рис. 2.** Поверхность изменения доли фракции менее 1 мкм в осадках диоксида церия от температуры прокаливания (°С) карбоната и продолжительности выдержки при прокаливании (мин)



**Рис. 3.** Микрофотография осадка диоксида церия, полученного при температуре прокаливания 250 °С

Морфология частиц диоксида церия, полученного при рекомендуемых режимах (рис. 3), близка к морфологии частиц “Rhodia” (Франция) марки 1663 CER (рис. 4).

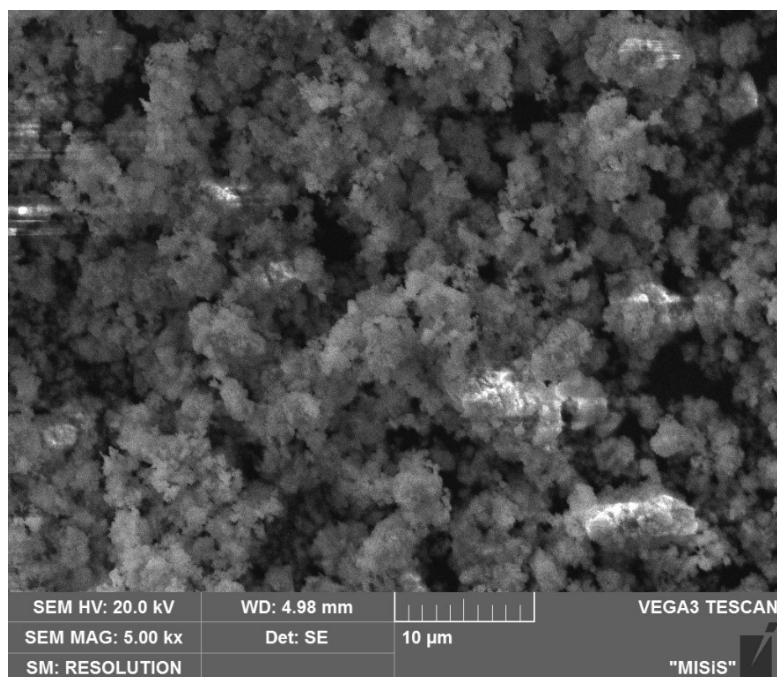


Рис 4. Микрофотографии полирующих порошков производства “Rhodia” (Франция) марки 1663 CER

## Выводы

С применением метода математического планирования эксперимента процесса термообработки карбоната церия при температуре 250–270 °С и продолжительности 5–6 мин установлена возможность получения тонкодисперсного диоксида церия шарообразной формы и средним размером частиц 1,4–1,7 мкм и долей фракции менее 1 мкм около 40 %.

## Список источников

1. Проценко Т. В. Получение оксида церия (IV) с высокой удельной поверхностью: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Т. В. Проценко; РХТУ им. Д. И. Менделеева. М., 2000. 18 с.

## References

1. Prochenko T. V. *Poluchenie oksida ceriya (IV) s vysokoj udel'noj poverhnost'yu. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk* [Preparation of cerium (IV) oxide with a high specific surface area. PhD (Engineering) thesis diss.]. Moscow, 2000, 18 p.

## Информация об авторах

**Е. В. Богатырева** — доктор технических наук, профессор;

**А. И. Карташева** — аспирант.

## Information about the authors

**E. V. Bogatyreva** — Dr. Sc. (Engineering), Professor;

**A. I. Kartasheva** — Graduate student.

Статья поступила в редакцию 24.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 24.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья  
УДК 541.135.4  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.009

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК Ta-ЗАМЕЩЕННОГО ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

**Ирина Витальевна Бочарова<sup>1</sup>, Галина Борисовна Куншина<sup>2</sup>, Вадим Викторович Ефремов<sup>3</sup>**

<sup>1–3</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия*

<sup>1</sup>*i.bocharova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2421-4295>*

<sup>2</sup>*g.kunshina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6530-7607>*

<sup>3</sup>*v.efremov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2407-7304>*

### Аннотация

Исследован процесс синтеза порошков Ta-замещенного литийпроводящего твердого электролита номинального состава  $\text{Li}_{6.52}\text{Al}_{0.08}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$  (Ta-LLZ) методом плавления шихты, состоящей из низкоплавких кристаллогидратов  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , с последующим твердофазным спеканием. На основе рентгенофазового и дифференциально-термического анализа установлены условия формирования монофазного Ta-LLZ кубической модификации, не содержащего непроводящих примесных фаз  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Методом спектроскопии электрохимического импеданса и потенциостатической хроноамперометрии определены удельная ионная ( $\sim 1,1 \cdot 10^{-4}$  См·см<sup>-1</sup>) и электронная проводимость ( $< 1,7 \cdot 10^{-9}$  См·см<sup>-1</sup>). На основании изученных электрохимических характеристик Ta-LLZ является перспективным материалом для полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов.

### Ключевые слова

литийпроводящий твердый электролит, синтез, ионная проводимость, электрохимический импеданс

### 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 РАН № FMEZ-2022-0015.

### Для цитирования:

Бочарова, И. В. Синтез и изучение электрохимических характеристик Ta-замещенного твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  / И. В. Бочарова, Г. В. Куншина, В. В. Ефремов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 54–59. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.009.

Original article

## SYNTHESIS AND STUDY OF ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF Ta-DOPED SOLID ELECTROLYTE $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

**Irina V. Bocharova<sup>1</sup>, Galina B. Kunshina<sup>1</sup>, Vadim V. Efremov<sup>3</sup>**

<sup>1–3</sup>*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

<sup>1</sup>*i.bocharova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2421-4295>*

<sup>2</sup>*g.kunshina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6530-7607>*

<sup>3</sup>*v.efremov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2407-7304>*

### Abstract

The process of synthesis of Ta-substituted lithium-conducting solid electrolyte powders with nominal composition  $\text{Li}_{6.52}\text{Al}_{0.08}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$  (Ta-LLZ) by melting a charge consisting of low-melting crystalline hydrates  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , followed by solid-phase sintering, is investigated. On the basis of X-ray phase and differential thermal analysis, the conditions for the formation of a monophasic cubic Ta-LLZ that does not contain nonconducting impurity phases  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  are established. The ionic ( $\sim 1,1 \cdot 10^{-4}$  S·cm<sup>-1</sup>) and electron conductivity ( $< 1,7 \cdot 10^{-9}$  S·cm<sup>-1</sup>) were determined by electrochemical impedance spectroscopy and potentiostatic chronoamperometry. Based on the studied electrochemical characteristics, Ta-LLZ is a promising material for all solid-state lithium-ion batteries.

### Keywords

lithium-conducting solid electrolyte, synthesis, ionic conductivity, electrochemical impedance

### Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget 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” No. FMEZ-2022-0015.

**For citation:**

Bocharova, I. V. Synthesis and study of electrochemical characteristics of Ta-doped solid electrolyte  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  / I. V. Bocharova, G. B. Kunshina, V. V. Efremov // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 54–59. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.009.

Первое сообщение о высокой проводимости по иону  $\text{Li}^+$  в новых литийсодержащих оксидах переходных металлов со структурой граната с номинальным составом  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{B}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) стимулировало обширные исследования по синтезу, структуре и проводящим свойствам литиевых гранатов [1]. В 2007 г. Р. Муруган [Murugan] с коллегами синтезировали высокопроводящий кубический  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  путем замены В на Zr в  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{B}_2\text{O}_{12}$ , что доказывает, что структура граната может содержать до 7 ионов Li согласно химической формуле [2].

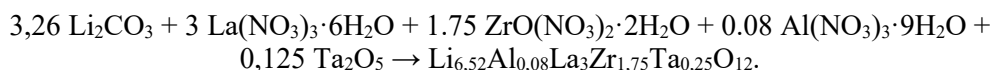
Среди твердых электролитов  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  со структурой граната привлек большое внимание из-за относительно высокой ионной проводимости ( $>10^{-4}$  См/см при 25 °С), высокой химической и электрохимической стабильности по отношению к металлическому литию и высокому напряжению разложения (~6 В относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) [3]. Структура граната  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  имеет две кристаллические модификации — тетрагональную и кубическую. Литий-ионная проводимость тетрагональной модификации на два порядка ниже, чем у кубической модификации [4–5]. Кубическая модификация может быть стабилизирована частичным катионным замещением, для этого проводят легирование твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ионами  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  и др. [6–8]. Наибольшее число исследований посвящены частичной замене  $\text{Li}^+$  на  $\text{Al}^{3+}$ , который является недорогой легирующей добавкой и может быть непреднамеренно введен в структуру граната при спекании в корундовых тиглях. Однако ион  $\text{Al}^{3+}$  блокирует позиции лития, что приводит к снижению концентрации  $\text{Li}^+$  и замедлению диффузии  $\text{Li}^+$  (в отличие от  $\text{Ta}^{5+}$ , который используется для замены  $\text{Zr}^{4+}$ , чтобы избежать уменьшения содержания  $\text{Li}^+$ ) [9–10]. Синтез твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  методом твердофазных реакций предусматривает многостадийность: многократное измельчение в высокоэнергетических мельницах и продолжительное высокотемпературное спекание [11].

Цель настоящей работы заключалась в разработке метода синтеза Ta-замещенного твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  кубической модификации с высокой ионной проводимостью для использования в литиевых аккумуляторах нового поколения (полностью твердотельные, литий-серные и литий-воздушные аккумуляторы).

### Экспериментальная часть

Ранее был разработан способ получения Al-замещенного твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  методом плавления шихты с последующим твердофазным спеканием номинального состава  $\text{Li}_{6,4}\text{Al}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (Al-LLZ) [12]. В качестве исходных веществ для синтеза Ta-замещенного твердого электролита номинального состава  $\text{Li}_{6,52}\text{Al}_{0,08}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Ta}_{0,25}\text{O}_{12}$  (Ta-LLZ) аналогично [12] использовали  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  «ч.»,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  «ч.д.а.»,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  «ч.д.а.»,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  «х.ч.» и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  «ос.ч.». Были выбраны следующие составы:  $\text{Li}_{6,75}\text{La}_3\text{Ta}_{0,25}\text{Zr}_{1,75}\text{O}_{12}$  (№ 1),  $\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Ta}_{0,4}\text{Zr}_{1,6}\text{O}_{12}$  (№ 2),  $\text{Li}_{6,52}\text{Al}_{0,08}\text{La}_3\text{Ta}_{0,25}\text{Zr}_{1,75}\text{O}_{12}$  (№ 3). По результатам рентгенофазового анализа состав № 1 имеет небольшую примесную фазу  $\text{La}_2\text{O}_3$ , состав № 2 —  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора, образование которого происходит, возможно, из-за недостаточного количества лития в образце, состав № 3 — без примесей.

Состав шихты рассчитывали в соответствии со стехиометрией реакции:



Исключение составил  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , который был взят в 20 %-м избытке.

Смесь исходных веществ помещали в корундовый тигель и подвергали термообработке в муфельной печи МИМП-3П с программным управлением со скоростью нагрева 10 град/мин в течение 4 ч при температуре 900 °С. Выход продукта составил 98–99 % от теоретического. После спекания продукт в виде рыхлого спека измельчали и получали порошок, из которого прессовали таблетки и спекали их под маточным порошком со скоростью нагрева 10 град/мин в интервале 20–1050 °С и 1 град/мин в интервале 1050–1180 °С с изотермической выдержкой при температуре 1180 °С в течение 9 ч.

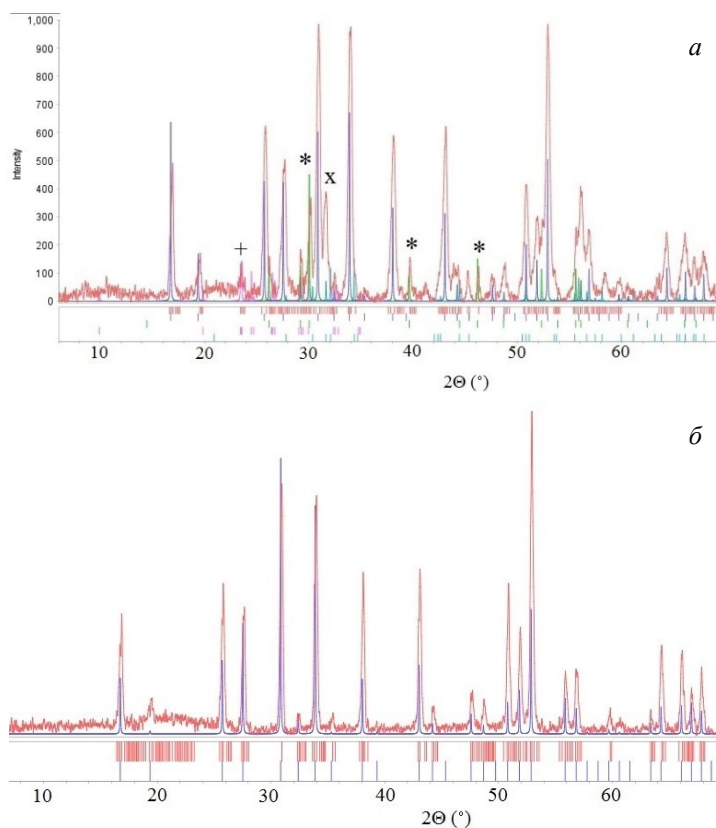


Фазовый состав порошков твердого электролита Ta-LLZ определяли с использованием дифрактометра XRD-6000 Shimadzu ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Термическую стабильность и температуру плавления кубического Ta-LLZ исследовали методом дифференциально-термического анализа на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG (Netzsch, Германия) в интервале 20–1400 °С в корундовом тигле. Плотность таблеток рассчитывали как частное от деления массы образца на его объем, вычисленный из геометрических размеров цилиндрической таблетки. Размеры предварительно отшлифованного образца измеряли микрометром с точностью 0,01 мм, таблетку взвешивали на электронных весах ЛВ-210А с точностью 0,001 г.

Для изучения ионной проводимости применяли метод импедансной спектроскопии, в котором импеданс электрохимической ячейки ( $Z$ ) измеряется как функция от частоты. Исследовали дисперсию комплексного импеданса образцов в симметричной экранированной ячейке  $\text{C}/\text{Ta-LLZ}/\text{C}$  в диапазоне частот  $10^3$ – $2 \cdot 10^6$  Гц с амплитудой переменного сигнала 100 мВ. Измерения проводили импедансметром Z-2000 (Elins, Россия). Для изучения ионной проводимости образцы готовили в виде прессованных цилиндрических таблеток ( $d$  — 1,12 см,  $h$  — 0,16 см), на торцы которых после спекания при температуре 1180–1200 °С в течение 9 ч наносили графитовые электроды. Плотность спеченных таблеток достигала 65–69 % от теоретической ( $\rho_{\text{теор}}$  — 5,26 г/см<sup>3</sup>). Число переноса иона  $\text{Li}^+$  и значение электронной проводимости определяли методом потенциостатической хроноамперометрии с использованием потенциостата Р-8 (Elins, Россия).

## Результаты и обсуждение

По данным рентгенофазового анализа установлено, что после спекания образца при температуре 900 °С в течение 4 ч образуется смесь кубической и тетрагональной фазы Ta-LLZ, а также  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{ZrO}_2$  (рис. 1). При повышении температуры до 1180 °С образуется хорошо окристаллизованный монофазный Ta-LLZ кубической модификации (ICDD 04-023-7624).



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов Ta-LLZ после спекания порошков при температуре 900 °С в течение 4 ч (а) и после спекания таблеток при 1180 °С в течение 9 ч (б) (\* —  $\text{La}_2\text{O}_3$ , + —  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , x —  $\text{ZrO}_2$ )

Как следует из данных ДТА, никаких термических эффектов, фазовых переходов и изменения массы не было обнаружено на термограмме синтезированной керамики Ta-LLZ вплоть до температуры плавления. Начало термического эффекта процесса плавления Ta-LLZ на кривой ДСК составляло 1328 °С. Интенсивный эндотермический пик плавления был ярко выражен при температуре 1341 °С (в литературе данные о температуре плавления Ta-LLZ отсутствуют).

На рис. 2 представлен спектр электрохимического импеданса спеченной таблетки Ta-LLZ при комнатной температуре, на котором обозначены экспериментальные значения сопротивления и аппроксимационная кривая, полученная с помощью программы Zview2 (программа моделирования эквивалентных схем для анализа данных). Величину проводимости рассчитывали экстраполяцией высокочастотной части годографа на ось активных сопротивлений. Значение общей удельной ионной проводимости при комнатной температуре составило  $1,1 \cdot 10^{-4}$  См/см.

Электронную проводимость определяли методом потенциостатической хроноамперометрии (регистрацией плотности тока как функции времени после включения поляризующего потенциала). Постоянное напряжение 1 В от потенциостата прикладывали к симметричной ячейке C/Ta-LLZ/C с блокирующими графитовыми электродами. Поляризационная хроноамперометрическая кривая Ta-LLZ представлена на рис. 3.

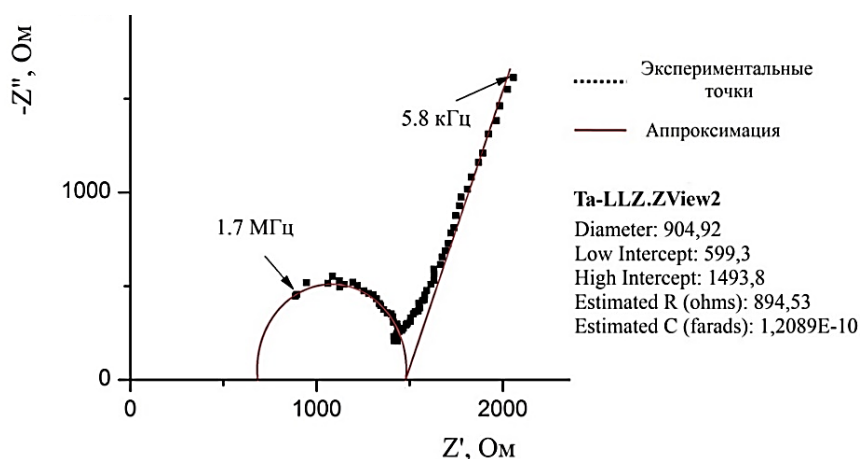


Рис. 2. Спектр электрохимического импеданса таблетки Ta-LLZ

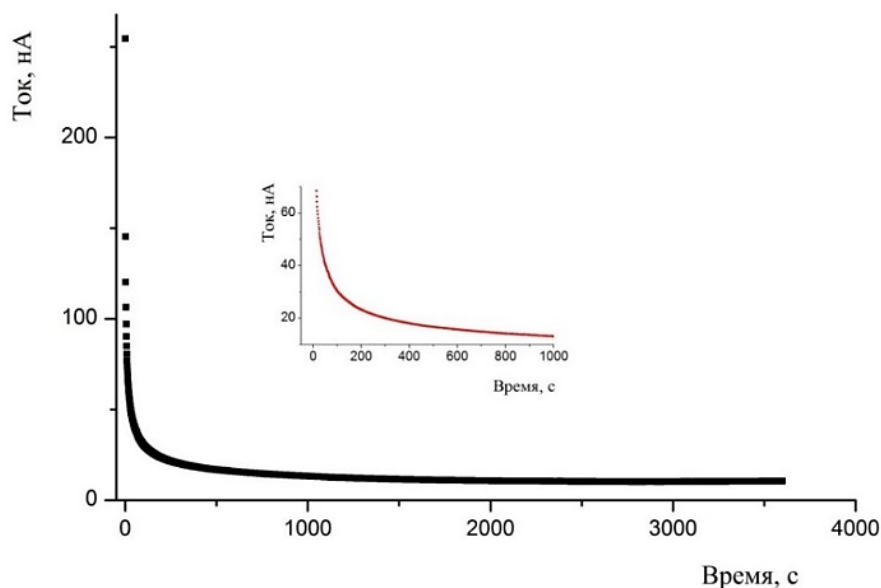


Рис. 3. Хроноамперометрическая кривая Ta-LLZ, измеренная при приложенном напряжении 1 В

Электронную проводимость рассчитывали по формуле

$$\sigma_e = \frac{I_{ct} h}{US},$$

где  $I_{ct}$  — ток стабилизации, А;  $h$  — толщина таблетки;  $U$  — приложенное постоянное напряжение, В;  $S$  — площадь поперечного сечения таблетки.

Рассчитанное значение  $\sigma_e$  не превышало  $1,7 \cdot 10^{-9}$  См/см, что на 5 порядков ниже величины ионной проводимости.

Для изучения температурной зависимости и определения энергии активации Ta-LLZ на образец наносили графитовые электроды, измерение проводили в режиме ступенчатого нагрева в интервале 25–120 °С. Энергия активации  $E_a$  составляет 0,3 эВ, что согласуется с известными данными для Ta-LLZ.

## Выводы

Исследован процесс синтеза порошков Ta-LLZ, который заключается во взаимодействии компонентов шихты, состоящей из низкоплавких кристаллогидратов  $(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с 20 %-м избытком при нагревании до температуры 900 °С. Установлено, что после спекания при 900 °С в течение 4 ч наряду с кубической образуется тетрагональная модификация Ta-LLZ. При повышении температуры до 1180 °С и спекании в виде таблеток в течение 9 ч образуется однофазный хорошо окристаллизованный Ta-LLZ. Никаких термических эффектов, фазовых переходов и изменения массы не было обнаружено на термограмме синтезированной керамики Ta-LLZ вплоть до температуры плавления (1341 °С).

Ионная проводимость составила  $1,1 \cdot 10^{-4}$  См/см при комнатной температуре, а электронная не превышала  $1,7 \cdot 10^{-9}$  См/см. Число переноса иона  $\text{Li}^+$  составило 0,96. Соотношение между ионной и электронной проводимостью Ta-LLZ удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам для разработки твердотельных устройств на их основе. Плотность таблеток после спекания в течение 9 ч достигала 65–69 % от теоретической, то есть получить таблетки с высокой плотностью не удалось. В дальнейшем планируется использовать метод искрового плазменного спекания для получения образцов Ta-LLZ с более высокой плотностью.

## Список источников

1. Thangadurai V., Kaack H., Weppner W. Novel fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. Vol. 86. P. 437–440.
2. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 7778–17781.
3. Thangadurai V., Narayanan S., Pinzaru D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 4714–4727.
4. Synthesis and structure analysis of tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with the garnet-related type structure / J. Awaka [et al.] // *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182. P. 2046–2052.
5. Optimization of the preparation conditions of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ceramic electrolyte for lithium power cells / E. A. Il'ina [et al.] // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. Vol. 86 (8). P. 1250–1255.
6. Rangasamy E., Wolfenstine J., Sakamoto J. The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  // *Solid State Ionics.* 2012. Vol. 206. P. 28–32.
7. Shinawi H. E., Janek J. Stabilization of cubic lithium-stuffed garnets of the type “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ” by addition of gallium // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 225. P. 13–19.
8. Ohta S., Kobayashi T., Asaoka T. High lithium ionic conductivity in the garnet type oxide  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0-2$ ) // *J. Power Sources.* 2011. Vol. 196. P. 3342–3345.
9. Salimkhani H., Yurum A., Gursel S. A glance at the influence of different dopant elements on  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  garnets // *Ionics.* 2021. Vol. 27. P. 3673–3698.
10. Synergistic regulation of garnet-type Ta-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte by  $\text{Li}^+$  concentration and  $\text{Li}^+$  transport channel size / Y. Zhang [et al.] // *Electrochim. Acta.* 2019. Vol. 296. P. 823–829.
11. Multistep sintering to synthesize fast lithium garnets / [B. Xu et al.] // *J. Power Sources.* 2016. Vol. 302. P. 291–297.
12. Kunshina G. B., Ivanenko V. I., Bocharova I. V. Synthesis and study of conductivity of Al-substituted  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  // *Russ. J. Electrochem.* 2019. Vol. 55 (6). P. 734–740.

## References

1. Thangadurai V., Kaack H., Weppner W. Novel fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ). *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, Vol. 86, pp. 437–440.
2. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, Vol. 46, pp. 7778–17781.
3. Thangadurai V., Narayanan S., and Pinzaru D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review. *Chemical Society Reviews*, 2014, Vol. 43, pp. 4714–4727.
4. Awaka J., Kijima N., Hayakawa H., Akimoto J. Synthesis and structure analysis of tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with the garnet-related type structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, Vol. 182, pp. 2046–2052.
5. П'ина Е. А., Александров А. В., Расковалов А. А., Баталов Н. Н. Optimization of the preparation conditions of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  ceramic electrolyte for lithium power cells. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, Vol. 86, No. 8, pp. 1250–1255.
6. Rangasamy E., Wolfenstine J., Sakamoto J. The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Solid State Ionics*, 2012, Vol. 206, pp. 28–32.
7. Shinawi H. E., Janek J. Stabilization of cubic lithium-stuffed garnets of the type “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ” by addition of gallium. *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 225, pp. 13–19.
8. Ohta S., Kobayashi T., Asaoka T. High lithium ionic conductivity in the garnet type oxide  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$  ( $x = 0-2$ ). *Journal of Power Sources*, 2011, Vol. 196, pp. 3342–3345.
9. Salimkhani H., Yurum A., Gursel S. A glance at the influence of different dopant elements on  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  garnets. *Ionics*, 2021, Vol. 27, pp. 3673–3698.
10. Zhang Y., Deng J., Hu D., Chen F., Shen Q., Zhang L., Dong S. Synergistic regulation of garnet-type Ta-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte by  $\text{Li}^+$  concentration and  $\text{Li}^+$  transport channel size. *Electrochimica Acta*, 2019, Vol. 296, pp. 823–829.
11. Xu B., Duan H., Xia W., Guo Y., Kang H., Li H., Liu H. Multistep sintering to synthesize fast lithium garnets. *Journal of Power Sources*, 2016, Vol. 302, pp. 291–297.
12. Kunshina G. B., Ivanenko V. I., Bocharova I. V. Synthesis and study of conductivity of Al-substituted  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Electrochemistry*, 2019, Vol. 55, No. 6, pp. 734–740.

## Информация об авторах

**И. В. Бочарова** — младший научный сотрудник;

**Г. Б. Куншина** — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;

**В. В. Ефремов** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

## Information about the authors

**I. V. Bocharova** — Junior Researcher;

**G. B. Kunshina** — PhD (Engineering), Leading Researcher;

**V. V. Efremov** — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья  
УДК 536.63  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.010

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НА СТРУКТУРУ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ЛАНТАНОМ ВИСМУТА В ТИТАНАТЕ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Георгий Владимирович Васильев<sup>1</sup>, Любовь Тимофеевна Денисова<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

<sup>1</sup>yormundgard@gmail.com

<sup>2</sup>antluba@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5593-5159>

### Аннотация

Методом твердофазного спекания получены твердые растворы  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ ). Порошковой рентгеновской дифракцией определена кристаллическая структура синтезированных фаз. Установлено, что при введении в  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  иона  $\text{La}^{3+}$  при  $x \geq 1,2$  происходит изменение кристаллической решетки с ромбической на тетрагональную. С использованием дифференциальной сканирующей калориметрии измерена теплоемкость синтезированных образцов титанатов висмута-лантана в интервале температур 350–900 К. Отмечено, что на температурной зависимости теплоемкости для  $\text{Bi}_{3,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_{3,2}\text{La}_{0,8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  наблюдаются экстремумы.

### Ключевые слова:

титанат висмута, лантан, высокотемпературная теплоемкость, структура

### Для цитирования:

Васильев, Г. В. Исследование влияния на структуру и термические свойства изовалентного замещения лантаном висмута в титанате  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  / Г. В. Васильев, Л. Т. Денисова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 60–63. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.010.

Original article

## STUDY OF THE INFLUENCE ON THE STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF ISOVALENT SUBSTITUTION OF BISMUTH IN TITANATE WITH LANTHANUM $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Georgy V. Vasiliev<sup>1</sup>, Lyubov T. Denisova<sup>1</sup>

<sup>1,2</sup>Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

<sup>1</sup>yormundgard@gmail.com

<sup>2</sup>antluba@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5593-5159>

### Abstract

Solid solutions  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $x=0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ ) were obtained by the method of solid-phase sintering. Powder x-ray diffraction determined the crystal structure of the synthesized phases. It has been found that when the  $\text{La}^{3+}$  ion is introduced into  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  at  $x \geq 1.2$ , the crystal lattice changes from orthorhombic to tetragonal. Using differential scanning calorimetry, the heat capacity of the synthesized samples of bismuth-lanthanum titanates was measured in the temperature range of 350–900 K. It was found that extrema are observed on the temperature dependence of the heat capacity for  $\text{Bi}_{3,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_{3,2}\text{La}_{0,8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

### Keywords:

bismuth titanate, lanthanum, high temperature heat capacity, structure

### For citation:

Vasiliev, G. V. Study of the influence on the structure and thermal properties of isovalent substitution of bismuth in titanate with lanthanum  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  / G. V. Vasiliev, L. T. Denisova // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 60–63. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.010.

### Введение

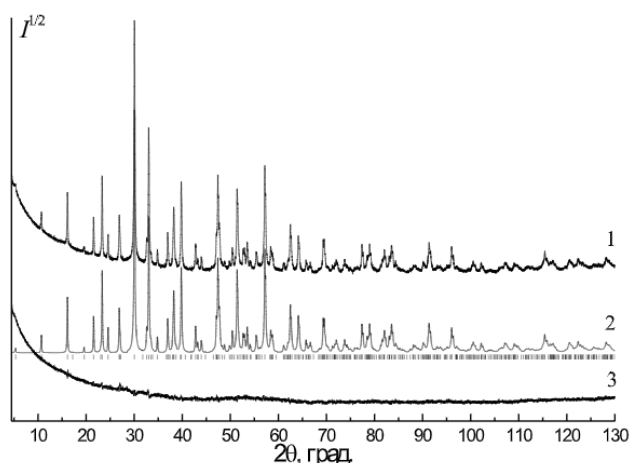
Слоистый титанат висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  является крайним членом гомологического ряда фаз Ауривиллиуса  $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{V}_m\text{O}_{3m+3}$  с  $m = 3$ . Интерес исследователей обусловлен потенциалом применения  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  как сегнетоэлектрика [1, 2], при замещении ионами редкоземельных металлов — как фотокатализатора и люминофорной матрицы [3]. Однако практически отсутствуют работы, посвященные изучению термодинамических свойств титанатов висмута со структурой перовскита, изовалентно допированных редкоземельными металлами.

Целью данной работы является синтез замещенных лантаном титанатов висмута состава  $\text{Vi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ ), установление структуры полученных соединений и исследование их высокотемпературной теплоемкости.

### Результаты исследований

Твердые растворы состава  $\text{Vi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ ) получали керамическим методом из исходных оксидов  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Методика синтеза подобна изложенной в работе [4]. Оксиды предварительно прокалили при 723 К. Смешали исходные вещества в стехиометрических соотношениях, после чего произвели прокаливание при температурах 1003–1323 К с шагом в 50 К в течение 20 ч при каждой температуре. Выбор начальной температуры обусловлен увеличением подвижности ионов висмута при полиморфном превращении  $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$  (эффект Хэдвала). После каждого прокаливания производили помол в ступке, вакуумировали образцы и прессовали при помощи холодного изостатического прессы при давлении 150 МПа.

Анализ фазового состава полученных образцов проводили при помощи порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker ( $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$ -излучение) с линейным детектором VANTEC при комнатной температуре в диапазоне углов  $2\theta$  8–140° с шагом 0,014° с временем накопления сигнала 1 с/шаг. В качестве примера на рис. 1 приведена дифрактограмма образца  $\text{Vi}_{3,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Параметры решетки, определенные путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности, представлены в таблице.



**Рис. 1.** Порошковая дифрактограмма  $\text{Vi}_{3,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ :  
 1 — экспериментальные; 2 — расчетные; 3 — разностные профили после уточнения методом Ритвельда. Штрихи указывают расчетное положение рефлексов

### Параметры элементарных ячеек $\text{Vi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

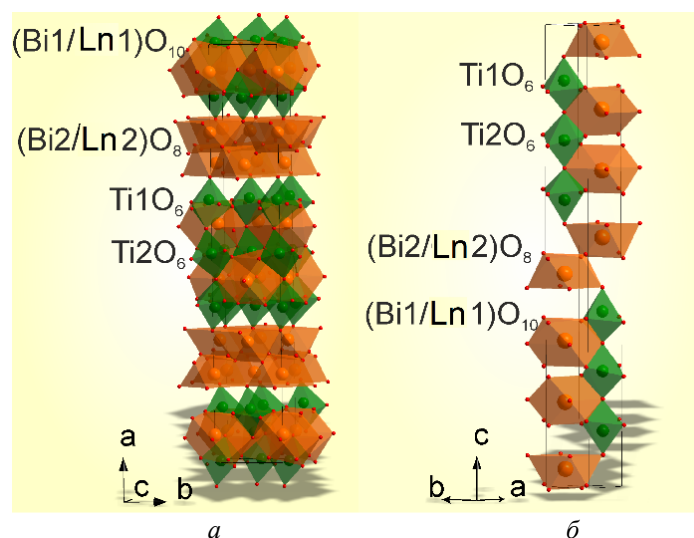
$x$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Пространственная группа
0	5,4473	5,4082	32,8180	966,82	$Aba2, Z = 4$
0,4	5,4375	5,4147	32,8562	967,37	$Aba2, Z = 4$
0,8	3,83323	—	32,9002	483,42	$I4/mmm, Z = 2$
1,2	3,82839	—	32,9254	482,57	$I4/mmm, Z = 2$
1,6	3,82765	—	32,9316	482,47	$I4/mmm, Z = 2$

Примечание. Данные для  $x = 0$  были получены нами ранее в работе [5].

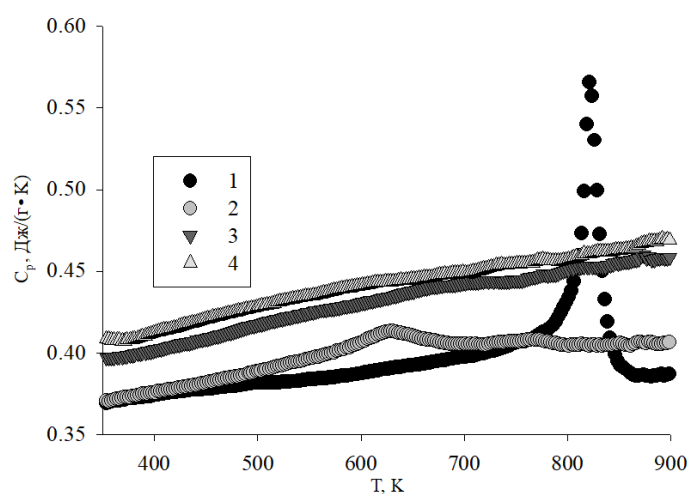
Установили, что титанаты лантана-висмута с  $x = 0$  и 0,4 характеризуются пространственной группой  $Aba2$  ромбической сингонии. Выяснили, что при повышении концентрации лантана в образцах до 0,8 и выше происходит повышение симметрии до тетрагональной с пространственной

группой  $I4/mmm$  (рис. 2). Видно, что замещение висмута лантаном приводит к уменьшению объема примитивной ячейки  $V/Z$  с 241,70 до 241,2350  $\text{\AA}^3$  от  $x = 0$  до 1,6 соответственно.

Влияние температуры на теплоемкость титанатов  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ )  $C_p = f(T)$  исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 Jupiter (NETZSCH, Германия). Экспериментальные данные в интервале температур 350–900 К представлены на рис. 3.



**Рис. 2.** Кристаллическая структура соединений  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ ):  $a$  — низкосимметричная фаза  $Aba2$ ;  $b$  — высокосимметричная фаза  $I4/mmm$



**Рис. 3.** Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ : 1 —  $x = 0,4$ ; 2 —  $x = 0,8$ ; 3 —  $x = 1,2$ ; 4 —  $x = 1,6$

Из рис. 3 видно, что для твердых растворов с  $x = 0,4$  и  $0,8$  на кривых  $C_p = f(T)$  имеются экстремумы при  $T_{\max}$ , равные 821 и 630 К соответственно, а при содержании La при  $x \geq 1,2$  экстремумов не наблюдается. Подобные зависимости свойственны и исследованным ранее титанатам висмута, замещенным неодимом и празеодимом [6]. Экстремумы на кривых можно объяснить сегнетоэлектрическими фазовыми переходами.

## Выводы

Методом твердофазного спекания получены твердые растворы  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ ). Параметры решеток определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации

производной разности. Установлено, что при введении в  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  иона  $\text{La}^{3+}$  при  $x \geq 1,2$  кристаллическая решетка изменяется с ромбической на тетрагональную. Впервые определены температурные зависимости теплоемкости полученных твердых растворов в интервале температур 350–900 К. Отметили, что на температурной зависимости теплоемкости для  $\text{Bi}_{3,6}\text{La}_{0,4}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_{3,2}\text{La}_{0,8}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  наблюдаются экстремумы, вероятно соответствующие переходу сегнетоэлектрик-параэлектрик.

#### Список источников

1. Zhang N. Preparation and Properties of the Ferroelectric Materials Based on BIT // *Adv. Mater. Res.* 2013. Vol. 91. P. 146–149.
2. Калинин А. Н. Применение  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  в сегнетоэлектрической памяти, фазовращателях фазированной антенной решетки и СВЧ-транзисторах HEMT // *Неорганические материалы*. 2013. Т. 49, № 10. С. 1113–1125.
3. Novel rare earth activator ions-doped perovskite-type  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  phosphors: Facile synthesis, structure, multicolor emissions, and potential applications / G. Wang [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 877. P. 1–12.
4. Ting J. Synthesis and structural studies of lanthanide substituted bismuth-titanium pyrochlores // *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182. P. 836–840.
5. Теплоемкость соединений системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  / Л. Т. Денисова [и др.] // *Неорганические материалы*. 2020. Т. 56, № 6. С. 630–637.
6. Синтез, структура и теплоемкость твердых растворов  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0,4, 0,8, 1,2, 1,6$ ) / Л. Т. Денисова [и др.] // *Неорганические материалы*. 2021. Т. 57, № 7. С. 749–754.

#### References

1. Zhang N. Preparation and Properties of the Ferroelectric Materials Based on BIT. *Advanced Materials Research*, 2013, Vol. 91, pp. 146–149.
2. Kalinkin A. N. *Primenenie  $\text{BiFeO}_3$  i  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  v segnetoelektricheskoy pamjati, fazovrashhateljah fazirovannoj antennoj reshetki i SVCh-tranzistorah HEMT* [Application of  $\text{BiFeO}_3$  and  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  in ferroelectric memory, phase shifters of a phased array antenna and HEMT microwave transistors]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2013, Vol. 49, No. 10, pp. 1113–1125. (In Russ.).
3. Wang G., Jia G., Wang J., Kong H., Lu Y., Zhang C. Novel rare earth activator ions-doped perovskite-type  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  phosphors: Facile synthesis, structure, multicolor emissions, and potential applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, Vol. 877, pp. 1–12.
4. Ting J. Synthesis and structural studies of lanthanide substituted bismuth-titanium pyrochlores. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, Vol. 182, pp. 836–840.
5. Denisova L. T., Kargin Yu. F., Chumilina L. G., Belousova N. V., Denisov V. M. *Teploemkost' soedinenij sistemy  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$*  [Heat capacity of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  system compounds]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2020, Vol. 56, No. 6, pp. 630–637. (In Russ.).
6. Denisova L. T., Chumilina L. G., Kargin Yu. F., Belousova N. V., Denisov V. M., Vasiliev G. V. *Sintez, struktura i teploemkost' tverdyh rastvorov  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ )* [Synthesis, structure and heat capacity of solid solutions  $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0,4, 0,8, 1,2, 1,6$ )]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2021, Vol. 57, No. 7, pp. 749–754. (In Russ.).

#### Информация об авторах

Г. В. Васильев — аспирант;

Л. Т. Денисова — кандидат химических наук, зав. кафедрой.

#### Information about the authors

G. V. Vasiliev — Post-graduate student;

L. T. Denisova — PhD (Chemistry), Head of the Department.

Статья поступила в редакцию 01.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.  
The article was submitted 01.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.



Научная статья  
УДК 544.3.03  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.011

## МЕХАНИЗМ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СОСТАВОМ И СТРУКТУРОЙ В ОРТОРОМБИЧЕСКИХ МУЛЬТИФЕРРОИКАХ $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0; 0,15; 0,25$ )

*Лариса Борисовна Ведмидь<sup>1</sup>, Ольга Михайловна Федорова<sup>2</sup>*

<sup>1,2</sup>Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup>elaris100@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0367-2510>

<sup>2</sup>fom55@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0692-770X>

### Аннотация

Приведены результаты исследования эволюции структуры в перовскитоподобных манганитах  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,15; 0,25$ ). Показано влияние химического состава и температуры на фазовое состояние манганитов. Установлено, что замещение европия стронцием в диапазоне  $0 < x \leq 0,25$  не приводит к ян-теллеровскому переходу порядок-беспорядок ( $\text{O}' \rightarrow \text{O}$ ). Повышение температуры в интервале 300–980 °С провоцирует переход  $\text{O}' \rightarrow \text{O}$ , причем с ростом концентрации стронция температура перехода понижается.

### Ключевые слова:

манганит европия, гетеровалентное замещение, кристаллическая структура, эффект Яна — Теллера

### Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института металлургии Уральского отделения РАН № FUMR-2022-0001.

### Для цитирования:

Ведмидь, Л. Б. Механизм взаимосвязи между составом и структурой в орторомбических мультиферроиках  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,15; 0,25$ ) / Л. Б. Ведмидь, О. М. Федорова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 64–68. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.011.

Original article

## MECHANISM OF THE RELATIONSHIP BETWEEN COMPOSITION AND STRUCTURE IN ORTHORHOMBIC MULTIFERROICS $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0; 0,15; 0,25$ )

*Larisa B. Vedmid'<sup>1</sup>, Olga M. Fedorova<sup>2</sup>*

<sup>1,2</sup>Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia

<sup>1</sup>elaris100@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0367-2510>

<sup>2</sup>fom55@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0692-770X>

### Abstract

The paper presents results of the study of the structure evolution in perovskite-like manganites  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,15; 0,25$ ). The influence of chemical composition and temperature on the phase state of manganites is shown. It is established that the substitution of europium with strontium in the range  $0 < x \leq 0,25$  does not lead to the Jahn — Teller order-disorder transition ( $\text{O}' \rightarrow \text{O}$ ). An increase in temperature in the range of 300–980 °C provokes an  $\text{O}' \rightarrow \text{O}$  transition, and with an increase in the concentration of strontium, the transition temperature decreases.

### Keywords:

europium manganite, heterovalent substitution, crystal structure, Jahn — Teller effect

### Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, No. FUMR-2022-0001.

### For citation:

Vedmid', L. B. Mechanism of the relationship between composition and structure in orthorhombic multiferroics  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,15; 0,25$ ) / L. B. Vedmid', O. M. Fedorova // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 64–68. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.011.

### Введение

Многокомпонентные оксиды  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R}^{3+}$  — редкоземельный элемент) имеют перовскитоподобную кристаллическую структуру. Они обладают свойствами мультиферроиков, которые обусловлены корреляцией сегнетоэлектрического и магнитного упорядочения. Манганиты демонстрируют сверхпроводимость и колоссальное магнитосопротивление [1–4]. Обнаружение этих свойств открывает широкие перспективы использования манганитов в устройствах хранения информации

и датчиках магнитного поля, преобразователях, исполнительных механизмах, спинотронике. Сложный механизм взаимодействием между зарядовыми, орбитальными и спиновыми степенями свободы обуславливает изменения в кристаллической структуре и упорядоченности состояния манганитов. Перовскитоподобные манганиты показывают большую чувствительность к величине фактора толерантности Гольдшмидта  $t = (r_R + r_O)/\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O) < 1$ . Для идеальной кубической структуры перовскита  $t$  имеет значение, близкое к 1,0. В перовскитоподобных манганитах редкоземельных элементов энергетически активными орбиталями являются орбитали Mn  $d_{3z^2-r^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  [5]. Для устранения вырождения внешней  $d$ -орбитали Mn ян-теллеровские искажения трансформируют кислородный октаэдр MnO<sub>6</sub>. Ян-теллеровское искажение позволяет компенсировать несоответствие в длинах связей между R-O и Mn-O, для того чтобы реализовать устойчивость структуры при  $t < 1$  и приводит к дальнему упорядочению и стабилизации  $d$ -орбиталей Mn. Орбитальное упорядочение вызывает изменения в кристаллической структуре, оказывает выраженное влияние на электронные свойства и сопровождается резкими изменениями физических свойств [6]. Такое поведение связано, например, с переходом от орбитально неупорядоченного состояния к орбитально упорядоченному — переход Яна — Теллера в манганитах [7]. По данным [7, 8], на температуру ян-теллеровского ( $T_{ЯТ}$ ) перехода оказывает влияние ионный радиус редкоземельного элемента ( $r_R$ ). Исследование орбитального упорядочения в манганитах все еще является предметом повышенного интереса. Гетеровалентное замещение по А-подрешетке используется для изменения структурных характеристик, транспортных и магнитных свойств материалов со структурой перовскита. Замещение двухвалентными ионами щелочноземельных металлов ионов R<sup>3+</sup> приводит к изменению среднего радиуса иона в А-подрешетке, орбитальному упорядочению катионов Mn<sup>3+</sup> в октаэдрической кислородной координации и к смешанному валентному состоянию ионов марганца Mn<sup>3+</sup>(3d<sup>4</sup>)/Mn<sup>4+</sup>(3d<sup>3</sup>) в В-подрешетке [9]. Замещение европия стронцием в манганите Eu<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> позволит изменить степень искажения кристаллической структуры манганитов.

Целью работы являлось определение механизма взаимосвязи между составом и структурой перовскитоподобных манганитов Eu<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x = 0; 0,15; 0,25$ ).

## Материалы и методы

Для получения манганитов Eu<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x = 0; 0,15; 0,25$ ) использовали твердофазную керамическую технологию. Исходными материалами для синтеза служили: Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck Aldrich, 99,9 %), SrCO<sub>3</sub> (qualified as “high purity”), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99,9 %). Для удаления адсорбированной влаги исходные компоненты предварительно прокаливали при температуре 500 °С в течение 8 ч. Исходные компоненты смешивали в необходимых пропорциях, прессовали при давлении 150 МПа в таблетки и проводили обжиг при температуре 1380 °С в течение 70 ч на воздухе с последующим охлаждением внутри печи. Фазовый состав полученных образцов исследовали на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu), в CuK<sub>α</sub>-излучении в диапазоне углов 20–70° по 2Θ с шагом 0,03° и выдержкой в точке 2 с. Высокотемпературные рентгеновские исследования проведены с помощью приставки HA-1001 (Shimadzu) к дифрактометру. Нагрев осуществляли в интервале температур 20–1200 °С (скорость нагрева 10 град/мин), с выдержкой при каждой температуре 10 мин и последующей съемке в диапазоне углов 20–60 по 2 Θ с шагом 0,02° и выдержкой 1,5 с.

## Результаты исследований

Все синтезированные манганиты европия Eu<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x = 0; 0,15; 0,25$ ) имеют орторомбическую кристаллическую решетку при комнатной температуре, описываемую пространственной группой (пр.гр.) *Pnma*. Профили рентгеновской дифракции синтезированных образцов представлены на рис. 1. В таблице приведены параметры их ячеек.

Параметры ячейки синтезированного нами манганита EuMnO<sub>3</sub> близки к представленным в работе [10]. Кристаллическая структура манганитов Eu<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x = 0; 0,15; 0,25$ ) характеризуется орбитальным упорядочением. Параметры решетки подчиняются соотношению  $b/\sqrt{2} < a < c$ , типичному для O' фазы. Замещение европия Eu<sup>3+</sup> ( $r_{эф} = 1,120$  Å) стронцием Sr<sup>2+</sup> ( $r_{эф} = 1,31$  Å) в манганите Eu<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, где среднее значение  $r_R$  регулируются содержанием Sr с большим ионным радиусом,

позволяет постепенно контролировать степень искажения кристаллической структуры. Искажение перовскитоподобной структуры по отношению к идеальной показывает величина орторомбической деформации  $D$  (%) [11], определяемая из соотношения (1)

$$D = 1/3 \sum_{n=1}^3 (a_n - \bar{a}) / \bar{a} \cdot 100, \quad a_1 = a, \quad a_2 = b, \quad a_3 = c/\sqrt{2}, \quad \bar{a} = (abc/\sqrt{2})^{1/3} \quad (1)$$

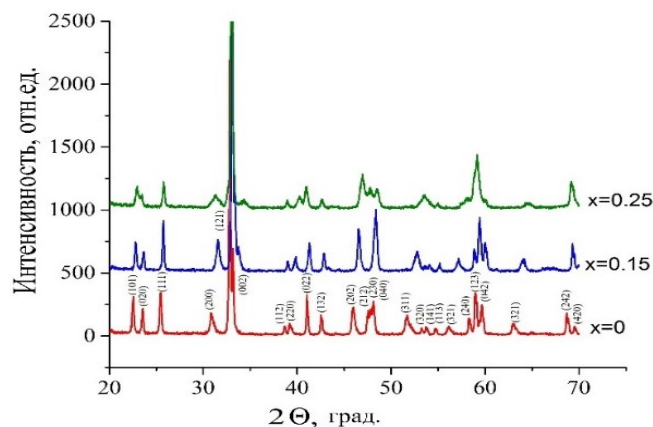


Рис. 1. Дифрактограммы манганитов  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,15; 0,25$ )

Параметры элементарной ячейки, фактор толерантности Гольдшмидта  $t$  и величина орторомбической деформации  $D$  (%) манганитов  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,15; 0,25$ )

Образец	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$r_R, \text{Å}$	$t$	$D$
$\text{EuMnO}_3$	5,4040 (3)	7,5458 (3)	5,8305 (2)	237,75	1,120	0,873	3,68
$\text{Eu}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$	5,3680 (2)	7,5246 (3)	5,6663 (2)	228,87	1,149	0,884	2,52
$\text{Eu}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$	5,4208 (3)	7,6208 (5)	5,5291 (5)	228,4	1,168	0,890	1,01

Степень орторомбического искажения зависит от химического состава перовскита, валентного состояния марганца. Как видно из таблицы, по мере роста фактора толерантности Гольдшмидта  $t$ , то есть приближения элементарной ячейки к кубической, величина орторомбической деформации  $D$  снижается. С ростом уровня концентрации стронция уменьшается объем элементарной ячейки, происходит сближение параметров ячейки, вызываемое резким уменьшением параметра  $c$ .

В структуре  $O'$ -типа искажение октаэдра  $\text{MnO}_6$  из-за эффекта Яна — Теллера приводит к образованию трех расстояний связи  $\text{Mn-O}$ : длинного ( $l$ ), короткого ( $s$ ) и среднего ( $m$ ). Оценить относительное ян-теллеровское искажение октаэдрического окружения  $\text{Mn}^{3+}$  можно из соотношения (2) [12].

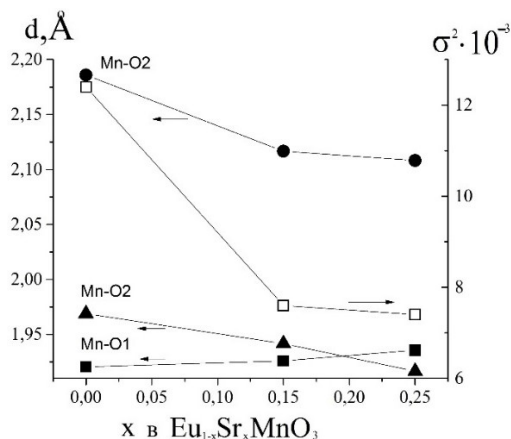
$$\text{Б}_{\text{JT}} = \sqrt{(1/3 \sum_i [(Mn-O)_i - \langle Mn-O \rangle]^2)}, \quad (2)$$

где длины связей  $\text{Mn-O}$  в искаженном октаэдре сравниваются с их средним значением  $\langle \text{Mn-O} \rangle$ .

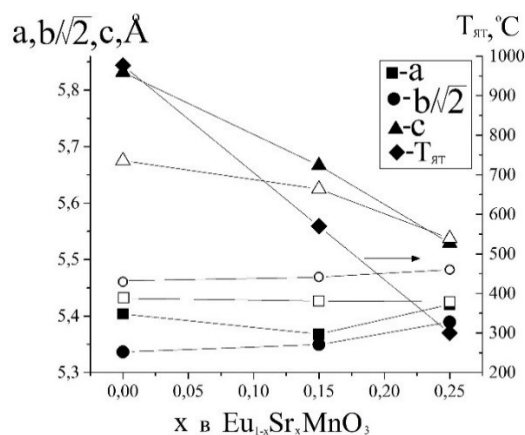
Рис. 2 иллюстрирует изменение длин связей  $\text{Mn-O}$  и степень ян-теллеровского искажения  $\text{Б}_{\text{JT}}$  от химического состава манганитов. Наибольшее значение ян-теллеровского искажения показывает незамещенный манганит  $\text{EuMnO}_3$ . По мере гетеровалентного замещения европия стронцием концентрация ян-теллеровских ионов  $\text{Mn}^{3+}$  уменьшается. Для сохранения электронейтральности происходит изменение валентности части ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ( $r_{\text{эф}} = 0,65 \text{ Å}$ ) до  $\text{Mn}^{4+}$  ( $r_{\text{эф}} = 0,53 \text{ Å}$ ). С ростом концентрации стронция искажение  $\text{Б}_{\text{JT}}$  снижается, что свидетельствует об уменьшении количества ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , сокращается связь  $\text{Mn-O}$  ( $l$ ), а две другие связи сближаются. Из вышесказанного можно заключить, что в пределах используемого уровня замещения европия стронцием, фазовое состояние и тип упорядочения манганитов не изменились.

Изменение степени упорядочения может определяться не только химическим составом, но и внешними факторами, например, температурой. По данным высокотемпературного рентгеновского исследования, повышение уровня замещения европия стронцием приводит к понижению температуры ( $T_{\text{JT}}$ ) ян-теллеровского фазового перехода  $O' \rightarrow O$ , от  $977 \text{ °C}$  при  $\text{Sr}(x) = 0$  до  $300 \text{ °C}$  при  $\text{Sr}(x) = 0,25$

(рис. 3). Параметры ячейки манганитов после ян-теллеровского перехода (светлые символы) резко уменьшаются и сближаются по величине. Параметры решетки после перехода подчиняются соотношению  $a < b/\sqrt{2} < c$ . Этот факт свидетельствует о снятии ян-теллеровского искажения и смене упорядочения.



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость изменения длин связей Mn-O ( $d$ ) и степени ян-теллеровского искажения  $\sigma_{JT}^2$  в манганитах  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,15; 0,25$ )



**Рис. 3.** Концентрационная зависимость температуры ян-теллеровского упорядочения ( $T_{JT}$ ) и параметров элементарной ячейки манганитов  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,15; 0,25$ ) в  $O'$ -фазе (темные символы) и в  $O$ -фазе (светлые символы)

## Выводы

Исследованы структурные свойства перовскитоподобных манганитов европия  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,15; 0,25$ ). Показано влияние химического состава и температуры на структурные характеристики манганитов. На основании рентгенографических исследований установлено, что фазовое состояние манганитов не изменяется при замещении европия стронцием в концентрации  $0 \leq x \leq 0,25$ . Определена зависимость температуры ян-теллеровского ( $T_{JT}$ ) упорядочения (переход  $O' \rightarrow O$ ) от концентрации стронция. Выявлено, что  $T_{JT}$  понижается с увеличением содержания стронция.

Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

## Список источников

1. Liu Y.-K., Yin Y.-W., Li X.-G. Colossal magnetoresistance in manganites and related prototype devices // *Chin. Phys. B*. 2013. Vol. 22 (8). P. 087502.
2. Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites / T. Goto [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 92 (25). P. 257201.
3. Ramakrishnan T. V. Modelling colossal magnetoresistance manganites // *J. Phys. Condens. Matter*. 2007. Vol. 19 (12). P. 125211.
4. Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials // *Nature*. 2006. Vol. 442. P. 759.
5. Millis A. J. Cooperative Jahn-Teller effect and electron-phonon coupling in  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 53. P. 8434–8441.
6. Khomskii D. I. Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. Vol. 306. P. 1–8.
7. Evolution of the Jahn-Teller distortion of  $\text{MnO}_6$  octahedra in  $\text{RMnO}_3$  perovskites ( $R = \text{Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y}$ ): a neutron diffraction study / J. A. Alonso [et al.] // *In. Org. Chem.* 2000. V. 39. P. 917-923.
8. Chatterji T., Fauth F., Ouladdiaf B., Mandal P., Ghosh B. Volume collapse in  $\text{LaMnO}_3$  caused by an orbital order-disorder transition // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 68(5). P. 52406.
9. Valence state of cations in manganites  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0.3 \leq x \leq 0.5$ ) from X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy / A. T. Kozakov [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 740. P. 132–142.
10. Magnetic and Transport Properties of  $\text{EuMnO}_{3+x}$  Substituted by Ca, Sr and Cr Ions / I. O. Troyanchuk [et al.] // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1997. Vol. 160. P. 195–203.

11. Structure and magnetic properties of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  perovskites / K. Knizek [et al.] // Journal Solid State Chemistry. 1992. Vol. 100. P. 292–300.
12. Karmakar A., Majumdar S., Giri S. Tuning A-site ionic size in  $\text{R}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  (R = Pr, Nd and Sm): robust modulation in dc and ac transport behavior // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. Vol. 23. P. 495902.

## References

1. Liu Y.-K., Yin Y.-W., Li X.-G. Colossal magnetoresistance in manganites and related prototype devices. Chinese Physics B., 2013, Vol. 22 (8), pp. 087502.
2. Goto T., Kimura T., Lawes G., Ramirez A.P., Tokura Y. Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites. Physical Review Letters, 2004, Vol. 92 (25), pp. 257201.
3. Ramakrishnan T. V. Modelling colossal magnetoresistance manganites. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, Vol. 19 (12), pp. 125211.
4. Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. Nature, 2006, Vol. 442, pp. 759–765.
5. Millis A. J. Cooperative Jahn-Teller effect and electron-phonon coupling in  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ . Physical Review B., 1996, Vol. 53, pp. 8434–8441.
6. Khomskii D. I. Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, Vol. 306, pp. 1–8.
7. Alonso J. A., Martinez-Lope M. J., Casais M. T., Fernandez-Diaz M. T. Evolution of the Jahn-Teller distortion of  $\text{MnO}_6$  octahedra in  $\text{RMnO}_3$  perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): a neutron diffraction study. Journal of Organic Chemistry, 2000, Vol. 39, pp. 917–923.
8. Chatterji T., Fauth F., Ouladdiaf B., Mandal P., Ghosh B. Volume collapse in  $\text{LaMnO}_3$  caused by an orbital order-disorder transition. Physical Review B., 2003, Vol. 68 (5), pp. 52406.
9. Kozakov A. T., Kochur A. G., Trotsenko V. G., Nikolskii A. V., Marssi M. E., Gorshunov B. P., Torgashev V. I. Valence state of cations in manganites  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0,3 \leq x \leq 0,5$ ) from X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. Journal of Alloys and Compounds, 2018, Vol. 740, pp. 132–142.
10. Troyanchuk I., Samsonenko, Kasper N., Szymczak H., Nabialek A. Magnetic and Transport Properties of  $\text{EuMnO}_{3+x}$  Substituted by Ca, Sr and Cr Ions. Physica Status Solidi (a), 1997, Vol. 160, pp. 195–203.
11. Knizek K., Jirak Z., Pollert E., Zounova F., Vraislav S. Structure and magnetic properties of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  perovskites. Journal Solid State Chemistry, 1992, Vol. 100, pp. 292–300.
12. Karmakar A., Majumdar S., Giri S. Tuning A-site ionic size in  $\text{R}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  (R = Pr, Nd and Sm): robust modulation in dc and ac transport behavior. Journal of Physics: Condensed Matter, 2011, Vol. 23, pp. 495902.

## Информация об авторах

**Л. Б. Ведмидь** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;  
**О. М. Федорова** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

## Information about the authors

**L. B. Vedmid'** — PhD (Chemistry), Senior Researcher;  
**O. M. Fedorova** — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья  
УДК 544.723: 661.682  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.012

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ

**Юрий Олегович Веляев<sup>1</sup>, Дмитрий Владимирович Майоров<sup>2</sup>,  
Константин Андреевич Пименов<sup>3</sup>, Данило Александрович Левенчук<sup>4</sup>**

<sup>1,3,4</sup>Севастопольский государственный университет, г. Севастополь, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

<sup>1</sup>velyaevyo@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0372-2458>

<sup>2</sup>d.maiorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

### Аннотация

Представлены результаты исследований по модификации аморфного диоксида кремния, полученного из нефелинового концентрата, различными функциональными группами. Приводятся данные по сравнительному исследованию образцов исходного и модифицированного кремнезема методами растровой электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Доказано наличие на поверхности модифицированных кремнеземов целевых функциональных групп модификантов. Предложены пути дальнейшего использования полученных модифицированных кремнеземов.

### Ключевые слова:

нефелин, аморфный диоксид кремния, модификация, гидрофобизация, теплоизоляция

### Для цитирования:

Модифицирование поверхности аморфного диоксида кремния углеводородными радикалами / Ю. О. Веляев, Д. В. Майоров, К. А. Пименов, Д. А. Левенчук // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 69–75. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.012.

Original article

## MODIFICATION OF THE SURFACE OF AMORPHOUS SILICON DIOXIDE BY HYDROCARBON RADICALS

**Yuriy O. Velyaev<sup>1</sup>, Dmitriy V. Mayorov<sup>2</sup>, Konstantin A. Pimenov<sup>3</sup>, Danilo A. Levenchuk<sup>4</sup>**

<sup>1,3,4</sup>Sevastopol State University, 299053, Sevastopol, Russia

<sup>2</sup>I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

<sup>1</sup>velyaevyo@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0372-2458>

<sup>2</sup>d.maiorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

### Abstract

The results of studies on the modification of amorphous silicon dioxide obtained from nepheline concentrate by various functional groups are presented. Data on the comparative study of samples of the initial and modified silica by scanning electron microscopy and IR spectroscopy are presented. The presence of target functional groups of modifiers on the surface of modified silica is proved. The ways of further use of the obtained modified silica are proposed.

### Keywords:

nepheline, amorphous silicon dioxide, modification, hydrophobization, thermal insulation

### For citation:

Modification of the surface of amorphous silicon dioxide by hydrocarbon radicals / Yu. O. Velyaev, D. V. Mayorov, K. A. Pimenov, D. A. Levenchuk // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 69–75. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.012.

### Введение

Современное развитие промышленности влечет за собой необходимость создания современных материалов на основе и уже известных в том числе химических соединений. Например, вещества, отличающиеся высокими сорбционными свойствами, которые обусловлены их развитой удельной поверхностью, могут выступать не только в роли классических сорбентов и применяться в традиционных сферах их применения, таких как катализ [1, 2], сорбционные процессы [3, 4],

но и использоваться в альтернативных для них сферах. С учетом того, что удельная поверхность с высокими показателями внутреннего объема заполнена воздухом, который является плохим проводником тепла, такого рода вещества в целом могут использоваться в качестве материалов, обладающих теплоизоляционными свойствами, или в соответствующих отраслях промышленности [5, 6], тем самым расширяя традиционную сферу их применения.

Такие теплоизоляционные материалы, в частности порошковые, на сегодняшний день являются достаточно востребованным материалом в строительной области [7, 8], газодобывающей отрасли и при производстве контейнеров для перевозки сжиженного природного газа и водорода [9, 10].

В качестве неорганического материала с высокой удельной поверхностью, который мог бы выступать в качестве теплоизоляционного, часто рассматривается высокопористый аморфный диоксид кремния. Однако он является гидрофильным материалом, поэтому течением времени накапливает влагу из воздуха, а, следовательно, его теплоизоляционные свойства значительно снижаются и он уже не может удовлетворять выдвигаемым к изделиям на его основе техническим требованиям. Для того чтобы избежать этого негативного эффекта, исходная поверхность диоксида кремния модифицируется различными поверхностными группами, обычно относящимися к алифатическому ряду углеводов, за счет чего происходит функционализация получаемого материала, назначение которого может меняться в зависимости от привитых на его поверхности групп атомов или радикалов [11].

В качестве исходного материала при традиционной модификации поверхности диоксида кремния в основном используется реактивный кремнезем. Однако большой интерес представляет собой изучение возможности модификации аморфного диоксида кремния, полученного из нефелинового концентрата [12, 13], поскольку в таком случае появляется возможность создания на основе минерального сырья полного цикла производства различных материалов, применяющихся в критически важных для страны областях промышленности.

Естественно, что при модификации поверхности диоксида кремния лучше всего ориентироваться на образование химической связи на его поверхности, поскольку именно такой тип взаимодействия функциональной группы с поверхностью подложки позволит наиболее прочно прикрепить модификатор к поверхности кремнезема.

Целью представленной работы было изучение возможности химической модификации поверхности аморфного диоксида кремния, получаемого из нефелина, различными органическими функциональными группами, а именно 3-аминопропилтриэтоксисиланом и олеиновой кислотой с получением аминированного и гидрофилизированного кремнезема соответственно.

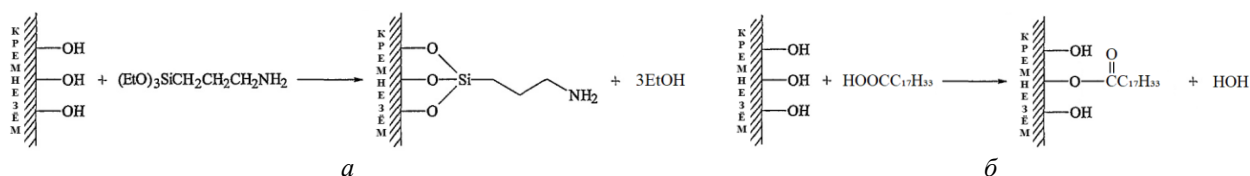
### **Экспериментальная часть и методы исследования**

Для получения кремнезема нефелиновый концентрат (НК) разлагали в течение 10 мин 15 %-й  $H_2SO_4$  при ее расходе 100 % от стехиометрического количества на  $\Sigma(Al_2O_{3кр.}, Na_2O, K_2O)$  с последующим отделением кремнеземсодержащего раствора от нерастворимого минерального остатка фильтрацией на нутч-филт্রে. Полученный раствор охлаждали до 12 °С с целью кристаллизации из него алюмокалиевых квасцов, после отделения которых из кремнийсодержащего раствора  $SiO_2$  экстрагировали ацетоном. Экстракцию проводили при объемном отношении раствор-экстрагент, равном 3:1, в течение 30 мин в лабораторном экстракторе ПЭ-8110 фирмы «Экрос». По завершении процесса экстракт отделяли от маточного раствора с последующим его упариванием на песчаной бане до образования геля  $SiO_2$ , который сушили при температуре 105 °С с последующей водной промывкой на фильтре до достижения рН промывки ~7 и сушкой при 105 °С до постоянной массы (образец 1).

Полученный кремнезем подвергали модификации. Для этого навеску  $SiO_2$  помещали в реактор и заливали неполярный растворитель — толуол (ГОСТ 5789-78) (Ж:Т = 10:1), после чего в образовавшуюся пульпу добавляли модификатор с массовой концентрацией 10 % по отношению к массе толуола. Реакционная масса перемешивалась при температуре 80 °С в течение 5 ч, после чего фильтровалась для отделения осадка кремнезема. Полученный образец  $SiO_2$  промывался на фильтре и сушился при температуре 30 °С до постоянной массы. В качестве модификатора использовался

3-аминопропилтриэтоксисилан (ТУ 6-02-724-77 изм. 1, 2, 3). Модифицированный кремнезем на фильтре промывался равным по массе толуолу этиловым спиртом (рег. № ЛС-002430) для удаления остатков непрореагировавшего с поверхностью  $\text{SiO}_2$  модификатора (образец 2). Для получения образца 3 в качестве модификатора использовалась олеиновая кислота (ТУ 9145-172-4731297-94). Образец после фильтрации промывался равным по массе толуолу диэтиловым эфиром (ТУ 2600-001-43852015-10) для удаления остатков непрореагировавшей олеиновой кислоты.

Реакции модификации образца кремнезема 3-аминопропилтриэтоксисиланом и олеиновой кислотой представлены на рис. 1.



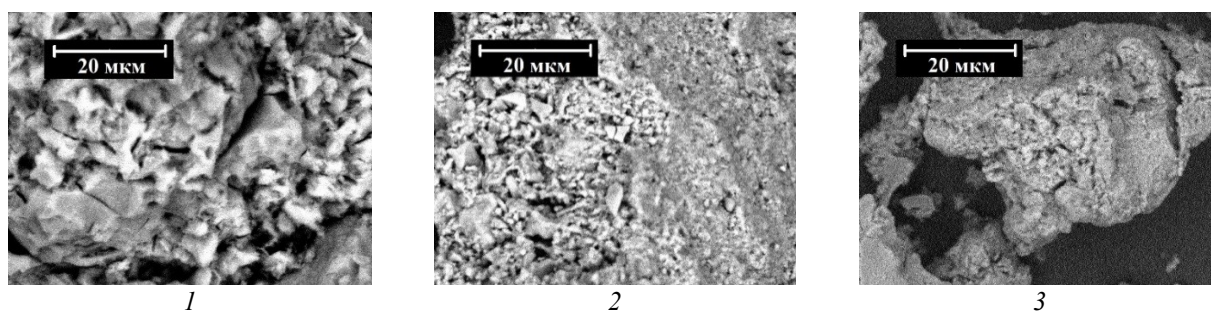
**Рис. 1.** Схема модификации  $\text{SiO}_2$ : *a* — 3-аминопропилтриэтоксисиланом; *б* — олеиновой кислотой

Полученные образцы исследовались методом ИК-спектроскопии с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра ФСМ 2201 (ООО «Инфраспек», Россия) в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  (спектральное разрешение  $2\text{ см}^{-1}$ ; 16 сканов). ИК-спектр образцов снимали в таблетке KBr. Для работы с ИК-спектрометром ФСМ-2201 использовали программу FSPEC 4.3.0.7 (ООО «Инфраспек», Россия). Работы проводились в Политехническом институте ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет».

Морфология поверхности образцов изучалась с помощью растрового электронного микроскопа Phenom ProX при ускоряющем напряжении 5 кВ. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ с помощью микроскопа Phenom ProX. Работы проводились в ЦКП «Перспективные технологии и материалы» ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет».

### Обсуждение результатов

Результаты растровой электронной микроскопии представлены на рис. 2. Видно, что образцы диоксида кремния представляют из себя бесформенные агломераты микронных размеров. При этом на модифицированных образцах кремнезема наблюдается явное изменение структуры поверхности, что, вероятно, обусловлено закреплением на поверхности  $\text{SiO}_2$  функциональных групп модификантов.



**Рис. 2.** Морфология образцов кремнезема:

1 — исходного; 2, 3 — модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом и олеиновой кислотой соответственно

Косвенным подтверждением факта модификации являются данные РСМА, представленные в таблице. Для образца, модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом, наблюдается появление линии азота, характерной для аминогруппы, входящей в состав модификанта, также



Данные РСМА исходного и модифицированных образцов кремнезема

Элемент	Содержание, мас. %		
	образец 1	образец 2	образец 3
O	72,15	O	72,15
Si	26,59	Si	26,59
C	1,25	C	1,25
N	–	N	–

наблюдается увеличение массовой доли кремния и углерода по отношению к образцу 1, что опять же объясняется введением дополнительного количества этих атомом в составе функциональной группы, прикрепленной к поверхности кремнезема. Для образца 3 наблюдается уменьшение массовой доли кремния и кислорода по отношению к концентрациям этих элементов в образце 1 и резкое увеличение концентрации

углерода, что может быть объяснено только фактом успешной модификации поверхности исходного кремнезема олеат-анионом. При этом количество кремния и кислорода в модифицированной частице, по отношению к исходной, не уменьшается, но добавляемый углерод резко меняет соотношение атомов, что и отражается на значениях массовой доли. Присутствие некоторого количества атомов углерода в исходном образце может быть следствием фонового влияния углеродного скотча, прикрепляющего образец для проведения РЭМ-исследований.

Прямым подтверждением факта модификации кремнезема представленными функциональными группами может быть наличие в составе полученных образцов характерных для функциональных групп связей, а именно –N-H, –C-N, –C-N и –C-C-. Наличие данных связей может быть подтверждено с помощью ИК-спектроскопии, данные которой представлены на рис. 3.

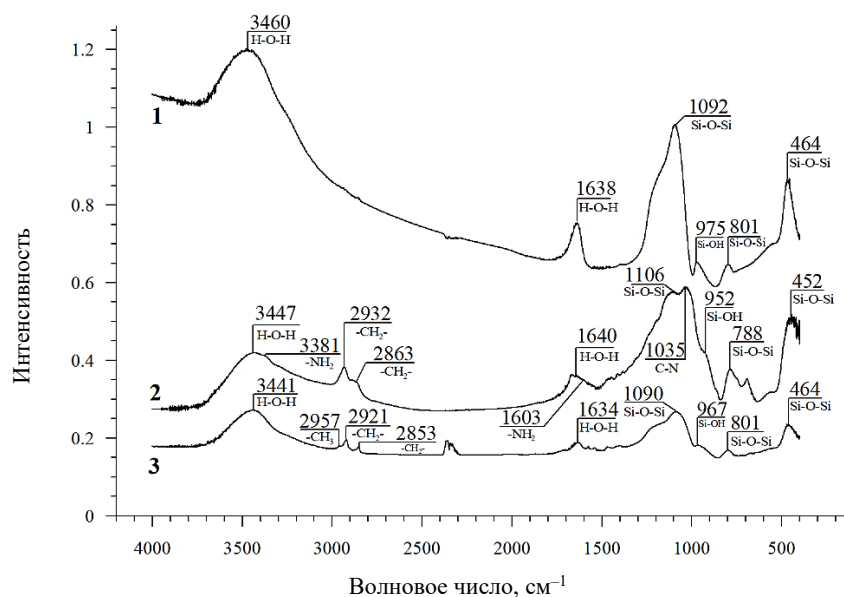


Рис. 3. ИК-спектр образца кремнезема:

1 — исходного; 2, 3 — модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом и олеиновой кислотой соответственно

На представленных ИК-спектрах присутствуют полосы, характерные для аморфного гидроксильированного кремнезема: 1092, 975, 805 и 472  $\text{см}^{-1}$  (образец 1), 1106, 952, 788 и 452  $\text{см}^{-1}$  (образец 2), 1090, 967, 801 и 464  $\text{см}^{-1}$  (образец 3). Полосы интервалов колебаний 1090–1106 и 788–805  $\text{см}^{-1}$  соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи Si-O-Si, 952–975 и 452–472  $\text{см}^{-1}$  — деформационным колебаниям связей Si-OH и Si-O-Si. Полосы в районе 1634–1640 и 3441–3460  $\text{см}^{-1}$  принадлежат деформационным колебаниям молекул адсорбированной и координационно связанной воды [14, 15]. На ИК-спектре образцов 2 и 3 появляются отсутствующие для образца 1 характеристические пики с волновым числом в области 2853–2957  $\text{см}^{-1}$ . Их можно идентифицировать как колебание алкильных групп присутствующих в обоих функциональных

группах, которыми была модифицирована поверхность кремнезема. Так, пики 2863 (образец 2) и 2853  $\text{см}^{-1}$  (образец 3) может быть отнесен к валентным симметричным колебаниям  $-\text{CH}_2$ -группы, а 2932 (образец 2) и 2921 (образец 3) валентным ассиметричным колебаниям той же группы. Также на спектре образца 3 присутствует пик 2957  $\text{см}^{-1}$ , который может быть отнесен к валентным ассиметричным колебаниям концевой  $-\text{CH}_3$ -группы, присутствующей в олеат-ионе, который был привит к поверхности данного образца. В ИК-спектре образца 2 также проявляются характеристические колебания аминогруппы, о чем могут свидетельствовать пики 3381 (валентные колебания  $-\text{NH}_2$ ), 1603 (деформационные колебания  $-\text{NH}_2$ ) и 1035  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания C-N), что также свидетельствует об успешной модификации соответствующей функциональной группой. Пик при 2360  $\text{см}^{-1}$  является следствием поглощения электромагнитных волн углекислым газом воздуха [16] и не относится к исследуемому веществу.

### Заключение

Таким образом, в ходе проведенных исследований была показана возможность модификации аморфного диоксида кремния, полученного из нефелинового концентрата такими модификантами, как 3-аминопропилтриэтоксисилан и олеиновая кислота. Факт успешной модификации доказан методами РЭМ, РСМА, а также ИК-спектроскопии. Модифицированный 3-аминопропилтриэтоксисиланом кремнезем может использоваться в качестве промежуточного продукта для дальнейшего синтеза соединений с различными поверхностными группами, поскольку поверхностная аминогруппа является высокоактивной в реакциях с галогенпроизводными углеводородов. Модифицированный олеат-ионом  $\text{SiO}_2$  может использоваться в качестве гидрофилизированного теплоизоляционного материала в строительной сфере и при создании контейнеров для перевозки сжиженного природного газа.

### Список источников

1. Design of confined catalysts and applications in environmental catalysis: Original perspectives and further prospects / T. Zhao [et al.] // J. Cleaner Production. 2023. P. 136125.
2. Zhou J., Liu H., Wang H. Photothermal catalysis for  $\text{CO}_2$  conversion // Chin. Chem. Letters. 2023. Vol. 34. P. 107420.
3. Colloidal Silicon Dioxide in Tablet form (Carbowhite) Efficacy in Patients with Acute Diarrhea: Results of Randomized, Double-Blind, Placebo-Controlled, Multi-Center Study / V. Tieroshyn [et al.] // Scientific Reports. 2020. Vol. 10. P. 6344.
4. Бондарев А. В., Жилыкова Е. Т. Использование сорбционных процессов в технологии систем доставки лекарственных веществ // Фармация и фармакология. 2019. Т. 7, № 1. С.4–12.
5. Fangareggi A., Bertucelli L. Thermoset insulation systems // Thermosets (Second Edition) // Structure, Properties, and Applications. 2018. P. 401–438.
6. Modified nano- $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  hybrid fluorinated B-72 as antimicrobial and hydrophobic coatings for the conservation of ancient bricks / K. Wang [et al.] // Construction and Building Materials. 2023. Vol. 365. P. 130090.
7. Traditional, state-of-the-art and renewable thermal building insulation materials: An overview / B. Abu-Jdayil [et al.] // Construction and Building Materials. 2019. Vol. 214. P. 709–735.
8. Lakatos A. Thermal insulation capability of nanostructured insulations and their combination as hybrid insulation systems // Case Studies in Thermal Engineering. 2023. Vol. 41. P. 102630.
9. Bahadori A. Chapter Four — Cryogenic Insulation Systems for LNG Industries // Thermal Insulation Handbook for the Oil, Gas, and Petrochemical Industries. 2014. P. 303–321.
10. Mustapha S. N., Nizam M. N., Isa M. I., Roslan R., Mustapha R. // Synthesis and characterization of hydrophobic properties of silicon dioxide in palm oil based bio-coating. Materials Today: Proceedings. 51. 2022. P. 1415–1419.
11. Модифицированные кремнезёмы в сорбции, катализе и хроматографии / Г. В. Лисичкин [и др.]. М.: Химия, 1986. 248 с.
12. Патент 2179153 Рос. Федерация, МПК С01В 33/193 (2000.01). Способ получения диоксида кремния / Захаров Д. В., Захаров К. В., Матвеев В. А., Майоров Д. В. Опубл. 10.02.2002, Бюл. № 4.
13. Матвеев В. А., Веляев Ю. О., Майоров Д. В. Усовершенствование метода выделения чистого диоксида кремния из растворов от серноокислотного разложения нефелина // Хим. технология. 2013. Т. 14 (8). С. 453–459.

14. Инфракрасные спектры поглощения и структура композитов  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  / А. Н. Мурашкевич [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т. 75, № 5. С.724–728.
15. Синтез нанодисперсного модификатора на основе  $\text{SiO}_2$  для цементных композитов / О. В. Артамонова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16, № 2. С. 152–162.
16. Практикум по колебательной спектроскопии: учеб. пособие / Т. Н. Носенко [и др.]; Ун-т ИТМО СПб., 2021. 173 с.

## References

1. Zhao T., Huang X., Cui R., Han W., Zhang G., Tang Z. Design of confined catalysts and applications in environmental catalysis: Original perspectives and further prospects. *Journal of Cleaner Production*, 2023, pp. 136125.
2. Zhou J., Liu H., Wang H. Photothermal catalysis for  $\text{CO}_2$  conversion. *Chinese Chemical Letters*, 2023, Vol. 34, pp. 107420.
3. Tieroshyn V., Moroz L., Prishliak O., Shostakovich-Koretska L., Kruglova O., Gordienko L. Colloidal Silicon Dioxide in Tablet form (Carbowhite) Efficacy in Patients with Acute Diarrhea: Results of Randomized, Double-Blind, Placebo-Controlled, Multi-Center Study. *Scientific Reports*, 2020, Vol. 10, pp. 6344.
4. Bondarev A.V., Zhiljakova E.T. Ispol'zovanie sorbcionnyh processov v tehnologii sistem dostavki lekarstvennyh veshchestv [The use of sorption processes in the technology of drug delivery systems]. *Farmacija i farmakologija* [Pharmacy and pharmacology], 2019, Vol. 7, No. 1, pp. 4–12. (In Russ.).
5. Fangareggi A., Bertucelli L. Thermoset insulation systems. *Thermosets (Second Edition). Structure, Properties, and Applications*, 2018, pp. 401–438.
6. Wang K., Bu N., Zhen Q., Liu J., Bashir S. Modified nano- $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  hybrid fluorinated B-72 as antimicrobial and hydrophobic coatings for the conservation of ancient bricks. *Construction and Building Materials*, 2023, Vol. 365, pp. 130090.
7. Abu-Jdayil B., Mourad A.-H., Hittini W., Hassan M., Hameedi S. Traditional, state-of-the-art and renewable thermal building insulation materials: An overview. *Construction and Building Materials*, 2019, Vol. 214, pp. 709–735.
8. Lakatos A. Thermal insulation capability of nanostructured insulations and their combination as hybrid insulation systems. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2023, Vol. 41, pp. 102630.
9. Bahadori A. Chapter Four — Cryogenic Insulation Systems for LNG Industries. *Thermal Insulation Handbook for the Oil, Gas, and Petrochemical Industries*, 2014, pp. 303–321.
10. Mustapha S. N., Nizam M. N., Isa M. I., Roslan R., Mustapha R. Synthesis and characterization of hydrophobic properties of silicon dioxide in palm oil based bio-coating. *Materials Today: Proceedings*, 2022, Vol. 51, pp. 1415–1419.
11. Lisichkin G. V., Kudrjavcev G. V., Serdan A. A., Staroverov S. M., Juffa A. Ja. *Modificirovannye kremnezjomy v sorbcii, katalize i hromatografii* [Modified silica in sorption, catalysis and chromatography]. Moscow, Himija, 1986, 248 p.
12. Zaharov D. V., Zaharov K. V., Matveev V. A., Majorov D. V. *Sposob poluchenija dioksida kremnija. Patent No. 2179153 Ros. Federaciya, MPC C01B 33/193 (2000.01)*. [Method for producing silicon dioxide]. opubl. 10.02.2002, bull. No 4.
13. Matveev V. A., Veljaev Ju. O., Majorov D. V. Uovershenstvovanie metoda vydelenija chistogo dioksida kremnija iz rastvorov ot sernokislotnogo razlozhenija nefelina [Improvement of the method of separation of pure silicon dioxide from solutions from sulfuric acid decomposition of nepheline]. *Himicheskaja tehnologija* [Chemical technology], 2013, Vol.14, No. 8, pp. 453–459. (In Russ.).
14. Murashkevich A. N., Lavickaja A. S., Barannikova T. I., Zharskij I. M. Infrakrasnye spektry pogloshchenija i struktura kompozitov  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  [Infrared absorption spectra and structure of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  composites]. *Zhurnal prikladnoj spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2008, vol. 75, No. 5, pp.724–728. (In Russ.).
15. Artamonova O. V., Sergutkina O. R., Ostankova I. V., Shvedova M. A. Sintez nanodispersnogo modifikatora na osnove  $\text{SiO}_2$  dlja cementnyh kompozitov [Synthesis of nanodisperse modifier based on  $\text{SiO}_2$  for cement composites]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy* [Condensed media and interphase boundaries], 2014, Vol. 16, No. 2, pp. 152–162 (In Russ.).
16. Nosenko T. N., Sitnikova V. E., Strel'nikova I. E., Fokina M. I. *Praktikum po kolebatel'noj spektroskopii* [Workshop on vibrational spectroscopy]. Saint Petersburg, ITMO Universitet, 2021, 173 p.

*Информация об авторах*

**Ю. О. Веляев** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;  
**Д. В. Майоров** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;  
**К. А. Пименов** — студент;  
**Д. А. Левенчук** — студент.

*Information about the authors*

**Yu. O. Velyaev** — PhD (Engineering), Senior Researcher;  
**D. V. Mayorov** — PhD (Engineering), Senior Researcher;  
**K. A. Pimenov** — Student;  
**D. A. Levenchuk** — Student.

Статья поступила в редакцию 16.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 16.11.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья  
УДК 544.34  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.013

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗ РАДДЛЕСДЕНА — ПОППЕРА НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИДОВ

**Сергей Николаевич Верещагин<sup>1</sup>, Вячеслав Анатольевич Дудников<sup>2</sup>,  
Евгений Владимирович Рабчевский<sup>3</sup>, Леонид Александрович Соловьев<sup>4</sup>**

<sup>1,3,4</sup>Институт химии и химической технологии Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), г. Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск, Россия

<sup>1</sup>snv@icct.ru

<sup>2</sup>slad63@yandex.ru

<sup>3</sup>rabchev@mail.ru

<sup>4</sup>leosol@icct.ru

### Аннотация

В работе с использованием доступных в литературе термодинамических данных исследована зависимость величины  $\Delta G_{n,f}^0$  (стандартной свободной энергии Гиббса образования фаз Раддлесдена — Поппера  $RP_n$ ) от значения параметра  $n$  в ряду  $AO \cdot (ABO_3)_n$ , где  $A = Ca, Sr, Ba, La$ ;  $B = Co, Ni, Ti, Zr, Hf$ . Обнаружено, что величина  $\Delta G_{n,f}^0$  фаз  $RP_n$  для всех изученных систем линейно зависит от  $1/n$ . Проанализированы следствия существования линейной зависимости с позиций проведения синтеза фаз  $RP_n$ . На примере стронций-редкоземельных кобальтитов состава  $(Sr_xLn_{1-x})_{n+1}Co_nO_{3n+1}$  ( $Ln = Sm, Gd, Dy$ ;  $n = 2, \infty$ ) продемонстрирована возможность получения фаз  $RP_n$  с различным характером распределения катионов  $Sr/Ln$  по А-позициям кристаллической решетки, приведены условия стабилизации новых метастабильных фаз  $(Sr_xLn_{1-x})_3Co_2O_{7-8}$ , отсутствующих на фазовых диаграммах.

### Ключевые слова:

фазы Раддлесдена — Поппера, перовскит, кобальтит, оксиды редкоземельных элементов

### Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН № 0287-2021-00-13 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

### Для цитирования:

Особенности формирования перовскитоподобных фаз Раддлесдена — Поппера на основе редкоземельных оксидов / С. Н. Верещагин, В. А. Дудников, Е. В. Рабчевский, Л. А. Соловьев // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т.14, № 3 С. 76–81. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.013.

Original article

## PECULIARITIES OF FORMATION OF PEROVSKITE-LIKE RUDDLESSEN — POPPER PHASES BASED ON RARE-EARTH OXIDES

**Sergey N. Vereshchagin<sup>1</sup>, Vyacheslav A. Dudnikov<sup>2</sup>, Evgeny V. Rabchevsky<sup>3</sup>, Leonid A. Solovyov<sup>4</sup>**

<sup>1,3,4</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology of the FRS “Krasnoyarsk Science Centre of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences” (FRC KCS SB RAS), Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup>Kirensky Institute of Physics of the FRC KCS SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

<sup>1</sup>snv@icct.ru

<sup>2</sup>slad63@yandex.ru

<sup>3</sup>rabchev@mail.ru

<sup>4</sup>leosol@icct.ru

### Abstract

The dependence of the value of  $\Delta G_{n,f}^0$  (the standard Gibbs free energy of Ruddlesden-Popper  $RP_n$  phase formation) on the  $n$ -value in the series  $AO \cdot (ABO_3)_n$  (where  $A = Ca, Sr, Ba, La$ ;  $B = Co, Ni, Ti, Zr, Hf$ ) was analyzed using the thermodynamic data available in the literature. It is found that the value of  $\Delta G_{n,f}^0$  for all analyzed systems depends linearly on  $1/n$ . The consequences of the existence of the linear dependence are analyzed from the point of view of carrying out the synthesis of the  $RP_n$  phases. On the example of strontium-rare-earth cobaltites of the composition  $(Sr_xLn_{1-x})_{n+1}Co_nO_{3n+1}$  ( $Ln = Sm, Gd, Dy$ ;  $n = 2, \infty$ ), the possibility of obtaining  $RP_n$  phases with

a different character of the distribution of Sr/Ln cations over the A-positions of the crystalline lattice, stabilization conditions for new metastable phases  $(\text{Sr}_x\text{Ln}_{1-x})_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ , which are absent in the phase diagrams in air, are given.

**Keywords:**

Ruddlesden — Popper phases, perovskite, cobaltite, rare earth oxides

**Acknowledgments:**

the article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for Institute of Chemistry and Chemical Technology of FRC KCS SB RAS No. 0287-2021-00-13, with the use of equipment of the Krasnoyarsk regional centre for collective use of FRC KCS SB RAS.

**For citation:**

Peculiarities of formation of perovskite-like Ruddlesden — Popper phases based on rare-earth oxides / S. N. Vereshchagin, V. A. Dudnikov, E. V. Rabchevsky, L. A. Solovyov // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 76–81. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.013.

**Введение**

Соединения со структурой перовскита  $\text{ABO}_3$ , комплексных перовскитов  $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_3$  и перовскитоподобных фаз Раддлсдена — Поппера (РП) являются одними из самых привлекательных и интересных смешанных оксидов в связи с их выдающимися функциональными свойствами, такими как сегнетоэлектричество, высокотемпературная сверхпроводимость, эффекты колоссального и гигантского магнетосопротивления, суперионная проводимость, кислородная и водородная проницаемость, каталитическая активность и др. [1]. Особый интерес в последнее десятилетие привлекают фазы РП на основе редкоземельных оксидов и переходных металлов Mn, Fe, Co как функциональные материалы для твердоотопливных элементов [2], кислород-проницаемых материалов [3], электрокатализаторов [4].

Порожденные структурой перовскита  $\text{ABO}_3$  фазы РП представляют собой гомологический ряд чередующихся слоев АО со структурой каменной соли, разделенных  $n$  слоями  $\text{ABO}_3$  со структурой перовскита (рис. 1а). Стехиометрия таких фаз может быть записана как  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ,  $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$  или  $(\text{AO})_{1/n}\text{ABO}_3$  ( $n = 1 \dots \infty$ ). Таким образом, крайними членами ряда являются соединения  $\text{A}_2\text{BO}_4$  ( $n = 1$ ) и чистый перовскит  $\text{ABO}_3$  ( $n = \infty$ ). Не для всех комбинаций А-В экспериментально получены фазы РП. Так, в серии  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  описаны соединения с  $n$  до трех (эпитаксиально синтезированы с  $n = 10$ ) [5], тогда как для системы  $(\text{Ln}_x\text{Sr}_{1-x})_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd}$ ) на фазовой диаграмме на воздухе присутствуют только фазы с  $n = \infty$  и  $n = 1$ , содержащие одновременно Ln-Sr-Co и единственная фаза с  $n = 2$   $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_{7-\delta}$  [6–8]. Хотя теоретически показано, что при  $n > 3$  фазы РП становятся нестабильными [9], в настоящее время имеется только приблизительное понимание природы факторов, обеспечивающих стабилизацию фаз РП и термодинамических критериев их формирования.

Цель работы состоит в разработке способов получения и стабилизации метастабильных перовскитоподобных фаз РП  $\text{Ln}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm, Gd, Dy}$ ) в области составов, не описанных до настоящего времени, и изучении возможностей создания отличного от термодинамически равновесного распределения катионов по А-позициям решетки.

**Результаты исследований.**

**Термодинамика формирования фаз Раддлсдена — Поппера**

Представим, что мы формируем новую фазу  $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$  путем последовательного «наслаивания» слоя АО на  $n$  слоев перовскита; на правомерность такого «аддитивного» подхода в ряду фаз РП указывалось ранее [5]. Если допустить, что работа по созданию слоистой структуры не зависит от количества вставляемых слоев, то величина  $\Delta G_n^0$  (стандартная свободная энергия Гиббса образования фазы с  $n = 1, 2 \dots \infty$ ) может быть выражена как сумма двух членов — уравнения (1), (2). Из приведенных соотношений следует, что и при сделанных допущениях  $\Delta G_{1/n,f}^0$  есть линейная функция  $1/n$ , причем очевидно, что в этих соотношениях  $\Delta G_P^0$  — стандартная свободная энергия Гиббса образования фазы перовскита  $\text{ABO}_3$  ( $n = \infty$ ).

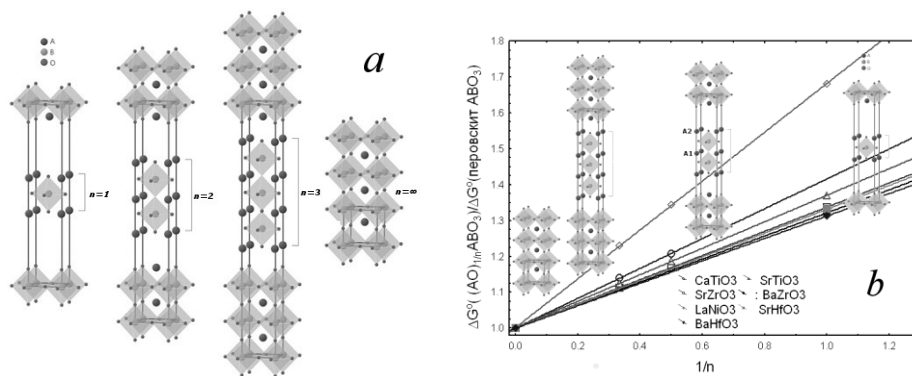
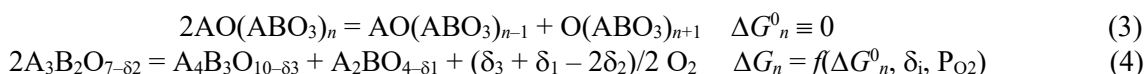
$$\Delta G_{n,f}^0 = \Delta G_{RS}^0 + n\Delta G_P^0 \text{ для фазы } \text{AO}(\text{ABO}_3)_n, \quad (1)$$

$$\Delta G_{1/n,f}^0 = 1/n \Delta G_{RS}^0 + \Delta G_P^0 \text{ или } \Delta G_{1/n,f}^0 / \Delta G_P^0 = 1/n \Delta G_{RS}^0 / \Delta G_P^0 + 1 \text{ для } (\text{AO})_{1/n}\text{ABO}_3 \quad (2)$$

где  $\Delta G_{RS}^0$ ,  $\Delta G_P^0$  — инкременты добавления слоя АО и перовскита соответственно.

Для проверки справедливости соотношения (2) были использованы доступные в литературе экспериментальные данные [10–14] по стандартным свободным энергиям Гиббса образования фаз РП  $(AO)_{1/n}ABO_3$  ( $n = 1, 2, 3, \infty$ ) для  $A = Ca, Sr, Ba, La$ ;  $B = Co, Ni, Ti, Zr, Hf$ , некоторые из которых представлены на рис. 1b в зависимости от значения параметра  $1/n$ .

Как следует из данных рис. 1b, для всех приведенных систем наблюдались линейные зависимости величины  $\Delta G_{1/n, f}^0 / \Delta G_P^0$  от значения параметра  $1/n$  с коэффициентами корреляции  $R > 0,999$ . Легко показать, что при наличии зависимости (1)/(2) изменение энергии Гиббса в ходе реакции диспропорционирования фаз РП для любого  $n$  равно нулю (3). Фактически это означает взаимную нестабильность фаз РП, но стабилизацию фазы с определенным значением  $n$  могут обеспечивать дополнительные факторы (нестехиометрия по кислороду  $\delta$ , характер распределения по узлам кристаллической решетки примесных и допирующих катионов и др.), влияние которых на термодинамические параметры  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  зависит от  $n$ ,  $\delta$ , давления кислорода  $P_{O_2}$  (4)

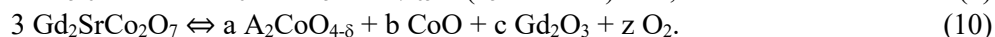
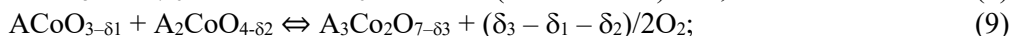
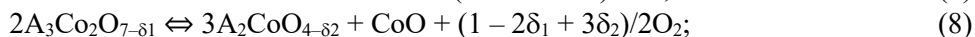
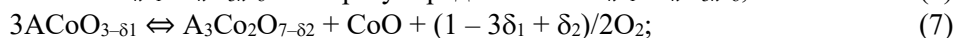
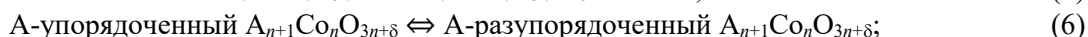
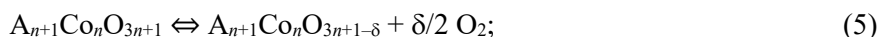


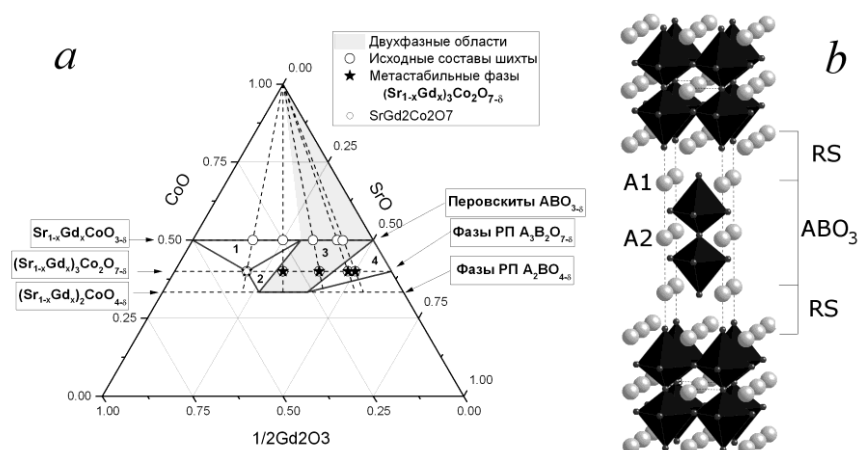
**Рис. 1.** Схематическое изображение структуры фаз Раддлесдена — Поппера  $AO \cdot (ABO_3)_n$  для  $n = 1, 2, 3, \infty$  (a); Зависимость экспериментальной величины стандартной свободной энергии Гиббса образования фазы  $(AO)_{1/n}ABO_3$  от стехиометрического коэффициента  $1/n$  (b)

### Синтез метастабильных фаз РП $Ln_{1-x}Sr_xCo_2O_{7-\delta}$ ( $Ln = Sm, Gd, Dy$ )

Образцы синтезировались по стандартной керамической технологии исходя из  $Co_3O_4$ ,  $Ln_2O_3$  и  $SrCO_3$  с промежуточным перетиранием — прессованием — прокалкой при  $1100^\circ C$  в атмосфере с контролируемым содержанием кислорода. Уточнение кристаллической структуры проводилось по полному профилю дифрактограммы с применением метода Ритвельда и минимизации производной разности, термическое поведение исследовано методом СТА (ТГ-ДСК-MS). Для создания различного распределения  $Ln/Sr$  по А-позициям решетки использовались процедуры закалки образцов от высоких температур в жидкий азот в атмосфере с контролируемым  $P_{O_2}$ .

Фазовый состав продуктов термической обработки на воздухе систем  $Ln_2O_3-CoO-SrO$  соответствовал опубликованным данным [7, 8]. При нагреве синтезированных образцов в атмосфере  $Ar$  ( $P_{O_2} \sim 20$  Па) на кривых ТГ-ДСК проявлялись эффекты, которые были отнесены к изменению кислородной нестехиометрии (5), разупорядочению по А-подрешетке (6), реакциям кон- и диспропорционирования образованных фаз (7–10) ( $A = Sr_{1-x}Ln_x$ ,  $Ln = Sm, Gd, Dy$ ;  $n = 1, 2, \infty$ ):





**Рис. 2.** Фазовая диаграмма системы  $1/2\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$  при температуре  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе [8] (a), маркером  $\star$  обозначены синтезированные впервые фазы  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ . Схематическое изображение структуры фазы РП  $\text{Sr}_{2,4}\text{Ln}_{0,6}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  (b). Светлые сферы — позиции A1 и A2 катионов Sr/Ln, октаэдры — положение Co

Термическая обработка шихты стехиометрического состава в атмосфере Ar при температуре  $1100\text{--}1260\text{ }^\circ\text{C}$  с охлаждением без доступа  $\text{O}_2$  привела к формированию отсутствующих на фазовой диаграмме на воздухе ранее не описанных метастабильных фаз  $\text{A}_3\text{Co}_2\text{O}_7$  (рис. 2a). Закаливание последних от температуры синтеза в жидкий азот позволило получить фазы  $\text{Sr}_{2,4}\text{Ln}_{0,6}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  с неравновесным распределением катионов Sr/Ln по A1, A2 позициям (рис. 2b, табл.).

Параметры структуры и заселенность позиций А-катионов в фазах  $\text{Sr}_{2,4}\text{Ln}_{0,6}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$  (Ln = Sm, Gd, Dy) в отожженном и закаленном состоянии

Ln, обработка	Параметры элементарной ячейки		Заселенность позиций			
			A1		A2	
	a, Å	c, Å	Sr	Ln	Sr	Ln
Sm, отжиг*	3,810136(14)	19,98398(10)	0,446(8)	0,554(8)	0,977(6)	0,023(6)
Gd, отжиг	3,807730(16)	19,94161(9)	0,414(8)	0,586(8)	0,993(5)	0,007(5)
Gd, закалка**	3,807229(15)	19,94708(10)	0,454(7)	0,546(7)	0,973(5)	0,027(5)
Dy, отжиг	3,80714(2)	19,91434(12)	0,399(7)	0,601(7)	1,000(5)	0,000(5)
Dy, закалка	3,805979(18)	19,92085(14)	0,439(6)	0,561(6)	0,980(6)	0,020(6)
***			0,400	0,600	1,000	0,000

\*Отжиг: охлаждение  $2^\circ/\text{мин}$  в атмосфере аргона от  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ .

\*\*Закалка: резкое охлаждение от  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона в жидкий азот.

\*\*\*Частично разупорядоченный по А-позициям  $\text{Sr}_{2,4}\text{Ln}_{0,6}\text{Co}_2\text{O}_7$ .

## Выводы

На основании анализа термодинамики образования фаз РП сформулирован способ стабилизации метастабильных кобальтитов со структурой фаз РП,  $n = 2$ , и проведен синтез новых фаз  $\text{Ln}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Co}_2\text{O}_{7-d}$  (Ln = Sm, Gd, Dy) в области составов, не описанных до настоящего времени с отличным от термодинамически равновесного распределением катионов Ln/Sr по узлам решетки.

## Список источников

1. Tilley R. Perovskites. Structure — Property Relationships. 2016. 315 p.
2. Applications and recent advances of rare earth in solid oxide fuel cells / Q. Wang [et al.] // J. Rare Earths. 2022. Vol. 40. P. 1668–1681.
3. Perovskite oxides for oxygen transport: Chemistry and material horizons / Han N. [et al.] // Sci. Total Environment. 2022. Vol. 806. P. 151213.



- Recent development of perovskite oxide-based electrocatalysts and their applications in low to intermediate temperature electrochemical devices / M. Zhang [et al.] // *Materials Today*. 2021. Vol. 49. P. 351–377.
- Glasser L. Systematic Thermodynamics of Layered Perovskites: Ruddlesden — Popper Phases // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. P. 8920–8925.
- Phase equilibria, crystal structure and properties of complex oxides in the  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$  system / T. V. Aksenova [et al.] // *J. Solid State Chemistry*. 2017. Vol. 248. P. 183–191.
- Phase Equilibria, Crystal Structure, and Properties of Intermediate Oxides in the  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$  System / N. E. Volkova [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017, No. 26. P. 3285–3292.
- Oxygen content in oxides and subsolidus phase diagram of the  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$  system / A. V. Maklakova [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 883. P. 160794–160800.
- Noguera C. Theoretical investigation of the Ruddlesden — Popper compounds  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1-3$ ) // *Philos. Mag. Lett.* 2000. Vol. 80. P. 173.
- Thermodynamic stability of ternary oxides in Ln-M-O (Ln = La, Pr, Nd; M = Co, Ni, Cu) system / A. N. Petrov [et al.] // *J. Solid State Chemistry*. 1988. Vol. 77. P. 1–14.
- Standard molar Gibbs energies of formation of the ternary compounds in the La-Co-O system using solid oxide galvanic cell method / S. C. Parida [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. 1999. Vol. 285. P. 7–11.
- Jacob K. T., Rajitha G. Thermodynamic properties of strontium titanates:  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , and  $\text{SrTiO}_3$  // *J. Chem. Thermodyn.* 2011. Vol. 43. P. 51–57.
- Thermodynamic Stability of Perovskites and Related Compounds in some Alkaline Earth-Transition Metal-Oxygen Systems / H. Yokokawa [et al.] // *J. Solid State Chem.* 1991. Vol. 106. P. 94–120.
- Stability and thermodynamic functions of lanthanum nickelates / M. Zinkevich [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 438. P. 92–99.

## References

- Tilley R. Perovskites. Structure — Property Relationships. 2016, 315 p.
- Wang Qi, Fan Hui, Xiao Yanfei, Zhang Yihe. Applications and recent advances of rare earth in solid oxide fuel cells. *Journal of Rare Earths*, 2022, Vol. 40, pp. 1668–1681.
- Ning Han, Zhangfeng Shen, Xiaolin Zhao, Ruofei Chen, Vijay Kumar Thakur. Perovskite oxides for oxygen transport: Chemistry and material horizons. *Science of the Total Environment*, 2022, Vol. 806, pp. 151213.
- Mengfei Zhang, Georgina Jeerh, Peimiao Zou, Rong Lan, Mingtai Wang, Huangting Wang, Shanwen Tao. Recent development of perovskite oxide-based electrocatalysts and their applications in low to intermediate temperature electrochemical devices. *Materials Today*, 2021, Vol. 49, pp. 351–377.
- Glasser L. Systematic Thermodynamics of Layered Perovskites: Ruddlesden — Popper Phases. *Inorganic Chemistry*, 2017, Vol. 56, pp. 8920–8925.
- Aksenova T. V., Efimova T. G., Lebedev O. I., Elkalashy Sh. I., Urusova A. S., Cherepanov V. A. Phase equilibria, crystal structure and properties of complex oxides in the  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$  system. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, Vol. 248, pp. 183–191.
- Volkova N. E., Maklakova A. V., Gavrilova L. Ya., Cherepanov V. A. Phase Equilibria, Crystal Structure, and Properties of Intermediate Oxides in the  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$  System. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, No. 26, pp. 3285–3292.
- Maklakova A. V., Vlasova M. A., Volkova N. E., Gavrilova L. Ya., Cherepanov V. A. Oxygen content in oxides and subsolidus phase diagram of the  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$  system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, Vol. 883, pp. 160794–160800.
- Noguera C. Theoretical investigation of the Ruddlesden — Popper compounds  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1-3$ ). *Philosophical Magazine Letters*, 2000, Vol. 80, pp. 173.
- Petrov A. N., Cherepanov V. A., Zuyev A. Yu., Zhukovsky V. M. Thermodynamic stability of ternary oxides in Ln-M-O (Ln = La, Pr, Nd; M = Co, Ni, Cu) system. *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, Vol. 77, pp. 1–14.
- Parida S. C., Singh Z., Dash S., Prasad R., Venugopal V. Standard molar Gibbs energies of formation of the ternary compounds in the La-Co-O system using solid oxide galvanic cell method. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, Vol. 285, pp. 7–11.
- Jacob K. T., Rajitha G. Thermodynamic properties of strontium titanates:  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , and  $\text{SrTiO}_3$ . *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2011, Vol. 43, pp. 51–57.
- Yokokawa H., Sakai N., Kawada T., Dokiya M. Thermodynamic Stability of Perovskites and Related Compounds in some Alkaline Earth-Transition Metal-Oxygen Systems. *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, Vol. 106, pp. 94–120.
- Zinkevich M., Solak N., Nitsche H., Ahrens M., Aldinger F. Stability and thermodynamic functions of lanthanum nickelates. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, Vol. 438, pp. 92–99.

***Информация об авторах***

**С. Н. Верещагин** — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;  
**В. А. Дудников** — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;  
**Е. В. Рабчевский** — ведущий технолог;  
**Л. А. Соловьев** — старший научный сотрудник.

***Information about the authors***

**S. N. Vereshchagin** — PhD (Chemistry), Leading Researcher;  
**V. A. Dudnikov** — PhD (Physical and Mathematical), Senior Researcher;  
**E. V. Rabchevsky** — Leading Technologist;  
**L. A. Solovyyov** — Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья  
УДК 666.266.62+662.613.136+ 542.06  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.014

## МИКРОСФЕРИЧЕСКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

**Татьяна Александровна Верещагина<sup>1</sup>, Екатерина Анатольевна Кутихина<sup>2</sup>,  
Василиса Валерьевна Красицкая<sup>3</sup>, Людмила Алексеевна Франк<sup>4</sup>, Александр Георгиевич Аншиц<sup>5</sup>**

<sup>1,2,5</sup>Институт химии и химической технологии Федерального исследовательского центра  
«Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН),  
г. Красноярск, Россия

<sup>3,4</sup>Институт биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск, Россия

<sup>1</sup>vereschagina.ta@icct.krasn.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4538-8902>

<sup>2</sup>kutikhina@icct.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8730-129X>

<sup>3</sup>vasilisa.krasitskaya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7018-2581>

<sup>4</sup>lfrank@yandex.r, <https://orcid.org/0000-0003-4462-1944>

<sup>5</sup>anshits@icct.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5259-0319>

### Аннотация

Приведены результаты по получению и тестированию свойств микросферических функциональных материалов на основе узких фракций ферросфер и ценосфер летучих зол от сжигания угля, включая магнитные аффинные сорбенты с функционализированной, химически активной в биоспецифическом связывании поверхностью, которые предназначены для концентрирования и выделения рекомбинантных белков из биологических жидкостей, и прекурсоры <sup>90</sup>Y/<sup>177</sup>Lu-алюмосиликатных микросфер в качестве источников β-излучения для брахитерапии.

### Ключевые слова:

ферросферы, ценосферы, аффинные сорбенты, микросферические источники β-излучения, брахитерапия

### Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН № 0287-2021-0013 (раздел 1), гранта Российского научного фонда (проект № 22-23-20093), Красноярского краевого фонда науки (раздел 2). Исследование выполнено с использованием оборудования Красноярского регионального ЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН.

### Для цитирования:

Микросферические функциональные материалы для биомедицинских приложений / Т. А. Верещагина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 82–87. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.014.

Original article

## MICROSPHERE FUNCTIONAL MATERIALS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

**Tatiana A. Vereshchagina<sup>1</sup>, Ekaterina A. Kutikhina<sup>2</sup>, Vasilisa V. Krasitskaya<sup>3</sup>, Ludmila A. Frank<sup>4</sup>,  
Alexander G. Anshits<sup>5</sup>**

<sup>1,2,5</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology of the FRS “Krasnoyarsk Science Centre  
of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences” (FRC KCS SB RAS), Krasnoyarsk, Russia

<sup>3,4</sup>Institute of Biophysics of the FRC KCS SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

<sup>1</sup>vereschagina.ta@icct.krasn.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4538-8902>

<sup>2</sup>kutikhina@icct.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8730-129X>

<sup>3</sup>vasilisa.krasitskaya@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7018-2581>

<sup>4</sup>lfrank@yandex.r, <https://orcid.org/0000-0003-4462-1944>

<sup>5</sup>anshits@icct.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5259-0319>

### Abstract

The paper presents results on preparation and testing the properties of microsphere functional materials derived from coal fly ash ferrospheres and cenospheres for application in biotechnology and medicine including (i) magnetic affine sorbents with the functionalized surface being chemically active in biospecific binding for isolation of recombinant proteins from biological liquids, and (ii) precursors of <sup>90</sup>Y/<sup>177</sup>Lu-aluminosilicate microspheres as sources of β-irradiation for brachytherapy.

### Keywords:

ferrospheres, cenospheres, affine sorbents, microsphere sources of β-irradiation, brachytherapy

#### Acknowledgments:

the article was supported from the federal budget on the topic of state assignment for Institute of chemistry of FRC KCS SB RAS of Sciences" No. 0287-2021-0013 (Part 1), grant from the Russian Science Foundation (Project No. 22-23-20093), Krasnoyarsk Regional Fund of Science (Section 2). The study was performed using the equipment of the Krasnoyarsk Regional centre of Collective use of FRC KCS SB RAS.

#### For citation:

Microsphere functional materials for biomedical applications / Т. А. Vereshchagina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 82–87. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.014.

#### Введение

Стеклокристаллические железоалюмосиликатные микросферы из летучих зол от сжигания каменного угля за счет возможности стабилизации их состава [1, 2] находят все более широкое применение в различных областях в качестве основы эффективных функциональных материалов, включая высокоселективные мембраны для диффузионного выделения гелия и водорода [3], катализаторы для процессов окислительной конденсации метана [4], композитные сорбенты для извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов [5, 6] и др.

В контексте их использования в биотехнологии и диагностических методиках, среди разнообразных морфологических типов микросфер, отличающихся химическим и минерально-фазовым составом, заслуживают внимание магнитные микросферы — ферросферы монолитного строения, текстура которых образована крупными кристаллитами феррошпинели, капсулированных в силикатном стекле [2], и полые микросферы (ценосферы) с тонкой стенкой на основе алюмосиликатного стекла с включениями нано- или микроразмерных феррошпинелей, обеспечивающих суперпарамагнитные или ферромагнитные свойства [1, 7]. Микросферический дизайн в сочетании с магнитными свойствами и наличием силикатной стеклофазы, являющейся источником поверхностных реакционноспособных  $\equiv\text{Si-OH}$  групп, позволяет использовать микросферы для создания магнитоуправляемых аффинных сорбентов с функционализированной поверхностью, активной в биоспецифическом связывании.

Немагнитные ценосферы с высоким содержанием стеклофазы (свыше 95 мас. %) перспективны для создания микросфер с капсулированными в стекле радионуклидами редкоземельных металлов (Y-90, Lu-177 и др.), которые применяются для внутрисосудистой радиационной терапии злокачественных опухолей печени, известной как брахитерапия [8].

Целью данной работы являлось обобщение полученных экспериментальных данных по получению и тестированию свойств микросферических функциональных материалов на основе узких фракций ферросфер и ценосфер летучих зол от сжигания угля на примере двух областей применения в биотехнологии и медицине.

#### Результаты исследований

**1. Магнитоуправляемые аффинные сорбенты с иммобилизованными ионами  $\text{Ni}^{2+}$  [9].** Объектами специфического связывания магнитным сорбентом с иммобилизованными ионами  $\text{Ni}^{2+}$  являются рекомбинантные белки, имеющие в своем составе фрагмент из 6 повторяющихся гистидиновых остатков (6His) по  $\text{NH}_2$ -концу [10]. Иммобилизация  $\text{Ni}^{2+}$  на твердофазной подложке может осуществляться за счет образования координационных связей с полидентатным хелатирующим агентом [10] или ионной/ковалентной связи [11]. Свободные валентности хелатированного иона металла связываются с электронодонорными атомами азота гистидинового остатка. Способ ковалентной иммобилизации  $\text{Ni}^{2+}$  наиболее предпочтителен, поскольку позволяет избежать недостатков хелатирующих сорбентов, в первую очередь дезактивации из-за вымывания катионов металла после каждого цикла использования. Сочетание магнитных свойств твердофазного носителя с прочной фиксацией металла на его поверхности является оптимальным для синтетических аффинных сорбентов данного типа, причем дизайн большинства из них может быть охарактеризован как «ядро-оболочка», поскольку базируется на магнитном ядре, покрытом силикатной оболочкой [12]. Применение уже готовых магнитных микрошариков подобного строения с высоким содержанием

силикатной составляющей существенно упрощает процедуру получения конечного продукта за счет сокращения продолжительности синтеза и способствует снижению его стоимости.

В работе использовали две узкие фракции ферросфер (Fs) с содержанием железа 59,8 мас. % (образец Fs-59) и 76,2 мас. % (образец Fs-76) в расчете на  $Fe_2O_3$  (рис. 1а). В качестве макрокомпонентов в составе ферросфер содержатся также кремний (26,5 и 9,5 мас. %  $SiO_2$ ) и алюминий (9,4 и 4,6 мас. %  $Al_2O_3$ ) для образцов Fs-59 и Fs-76 соответственно. Фазовый состав и удельная намагниченность насыщения исходных ферросфер представлены в таблице, данные которой свидетельствуют о высоком содержании ферромагнитной фазы (до 67 мас. %) и алюмосиликатной стеклофазы (до 41 мас. %).

Фазовый состав (мас. %) и удельная намагниченность насыщения ( $J_s$ ) исходных ферросфер

Образец	Кристаллические фазы				Стеклофаза	$J_s$ , А·м <sup>2</sup> /кг
	Феррошпинель	Гематит	Кварц	Муллит		
Fs-59	48,8	2,9	3,1	3,5	41,2	35,8
Fs-76	67,0	3,8	1,3	—	27,2	57,0

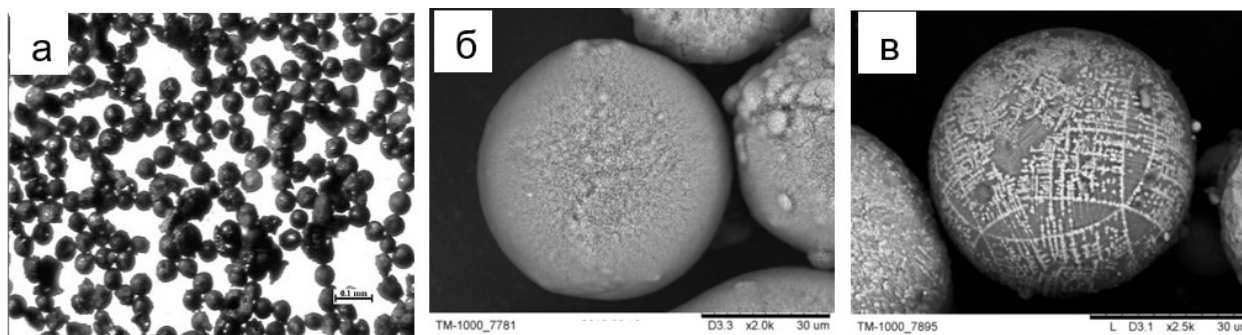
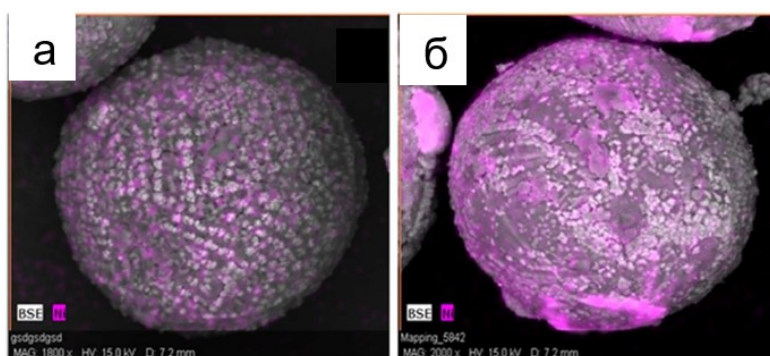


Рис. 1. Узкая фракция ферросфер Fs-59 (а) (оптический микроскоп Axio Imager D1M, Carl Zeiss), ферросферы с микропористым цеолитным (б) и мезопористым силикатным покрытием (в) (сканирующий электронный микроскоп TM-1000, Hitachi)

Для формирования на поверхности глобул ферросфер силикатного покрытия с развитой пористостью ферросферы подвергали дополнительной химической модификации путем превращения стеклофазы в микропористую цеолитную фазу (Na-Z) структурного типа гисмондин (GIS) или синтеза мезопористого кремнеземного ( $SiO_2$ ) покрытия типа MCM-41 на поверхности стеклофазы. В результате получены микрошарики типа «ядро-оболочка» (рис. 1б, в) с реакционноспособной поверхностью в отношении катионов  $Ni^{2+}$ , связывание которых осуществлялось в случае цеолитного компонента за счет ионного обмена  $Na-Z + 0,5Ni^{2+} \leftrightarrow 0,5Ni - Z + Na^+$  (образец Ni-Z/Fs-59) или взаимодействия с нуклеофильными OH-группами мезопористого покрытия в результате пропитки раствором соли никеля (образец Ni- $SiO_2$ /Fs-76). Нанесение  $Ni^{2+}$  составило 0,1 и 0,3 ммоль/г соответственно. На рис. 2 приведены СЭМ снимки глобул микрошариков с иммобилизованными катионами никеля, полученных двумя способами.

Магнитные сорбенты тестировали на примере выделения рекомбинантного белка размером 27 кДа, имеющего в своем составе фрагмент из 6 повторяющихся гистидиновых остатков по  $NH_2$ -концу, — зеленого флуоресцентного белка медузы *Clytia gregaria* (6His-CLGFP). Показано, что магнитные сорбенты проявляют высокое сродство к 6His-CLGFP с достижением сорбционной емкости 1,5–5,7 мг/см<sup>3</sup> в зависимости от способа получения и исходной концентрации белка. Результаты многоциклового сорбционного процесса в отношении зеленого флуоресцентного белка свидетельствует о стабильности сорбционных свойств в течение 7 циклов адсорбции-десорбции, что указывает на прочность силикатного покрытия.

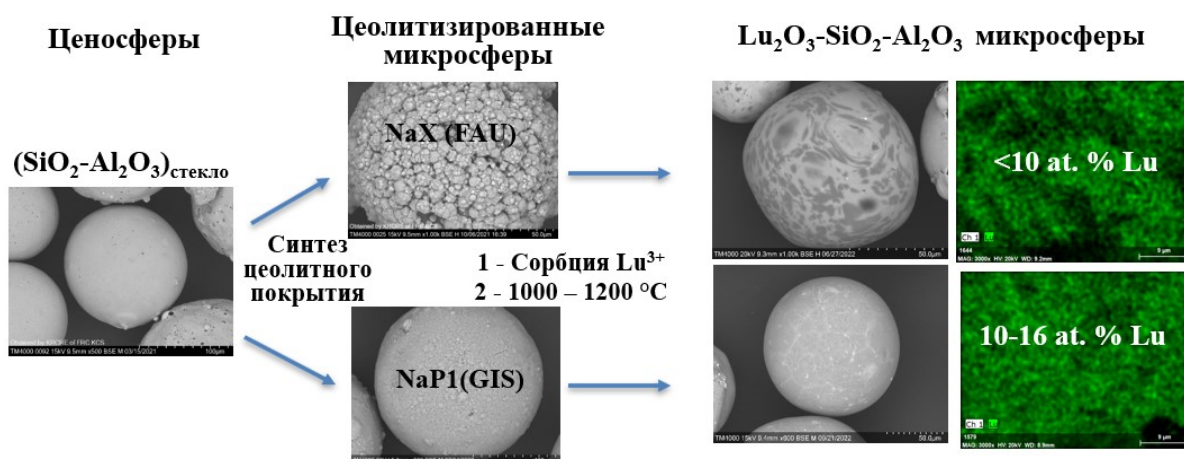


**Рис. 2.** Распределение катионов  $Ni^{2+}$  по поверхности глобул модифицированных ферросфер для образцов Ni-Z/Fs-59 (а) и Ni-SiO<sub>2</sub>/Fs-76 (б) (сканирующий электронный микроскоп TM-3000, Hitachi)

## 2. Прекурсоры микросферических β-излучателей на основе ценосфер для брахитерапии [13].

Стеклянные микросферы с радиоактивным иттрием-90/лютецием-177 (Theraspheres, MDS Nordion, Канада) широко используют в мире для лечения рака печени методом радиоэмболизации, основанным на введении микросфер в сосуды, питающие опухоль [8]. Высокая стоимость радиотерапии на основе зарубежных микроисточников делает актуальной разработку более дешевых аналогов, не уступающим прототипам по своим функциональным свойствам. Так, в качестве прекурсора микросферических β-излучателей могут рассматриваться ценосферы с содержанием стеклофазы не ниже 90 мас. %, в которую внедрены стабильные изотопы Y-89 или Lu-176.

Методология капсулирования Y-89/Lu-176 в алюмосиликатной матрице ценосфер включает (1) формирование сорбционно-активного покрытия на поверхности глобул ценосфер путем превращения алюмосиликатной стеклофазы (далее (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>стекло</sub>) в цеолитные структуры (Na-Z) с последующим (2) концентрированием Lu<sup>3+</sup>/Y<sup>3+</sup> в порах цеолитного компонента за счет ионного обмена  $3Na-Z + Lu^{3+}/Y^{3+} \leftrightarrow Lu^{3+}/Y^{3+} - Z + 3Na^{+}$  и (3) переводом сорбированных форм Lu<sup>3+</sup>/Y<sup>3+</sup> в малорастворимые формы в процессе фазового превращения при термическом воздействии. На рис. 3 приведена схема реализации предложенной методологии на примере капсулирования в алюмосиликатной матрице ценосфер катионов лютеция.



**Рис. 3.** Схема получения прекурсоров микросферических <sup>177</sup>Lu-алюмосиликатных систем с использованием узкой фракции ценосфер

Получены Lu-алюмосиликатные стеклокомпозитные микросферы с локальным содержанием до 16 ат. % Lu с использованием узкой фракции ценосфер в качестве темплата и алюмосиликатной стекломатрицы. В зависимости от условий термической обработки Lu в конечном продукте может

находиться в одной из двух форм — кристаллической фазы  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (монокл., пр. гр.  $C2/m$ ,  $Z = 2$ ) или аморфном состоянии. Микросферы как с кристаллической, так и аморфной формами лютеция характеризуются низкой скоростью выщелачивания Lu (не выше  $3 \cdot 10^{-7}$  г/см<sup>2</sup>·сут) в физиологическом растворе (0,9 % NaCl), имитирующем состав крови.

## Выводы

Приведенные в статье результаты по получению магнитных аффинных сорбентов и прекурсоров микросферических  $\beta$ -излучателей свидетельствуют о перспективности применения узких фракций микросфер летучих энергетических зол для получения функциональных материалов с требуемыми свойствами для применения в биомедицине. Потенциал микросфер не ограничивается представленными материалами и может быть направлен на расширение спектра биоспецифичных магнитных носителей с целью создания высокочувствительных сенсоров для молекулярной диагностики социально значимых заболеваний.

## Список источников

1. Composition and morphology of fly ash cenospheres produced from the combustion of Kuznetsk coal / E. V. Fomenko [et al.] // *Energy Fuels*. 2013. Vol. 27. P. 5440–5448.
2. Anshits N. N., Fomenko E. V., Anshits A. G. The composition–structure relationship and routes of formation of blocklike ferrospheres by pulverized combustion of two coal types // *ACS Omega*. 2021. Vol. 6. P. 26004–26015.
3. Gas permeation properties of hollow glass-crystalline microspheres / E. V. Fomenko [et al.] // *RSC Advances*. 2014. Vol. 20. P. 9997–10000.
4. Nature of the active sites of ferrospheres in the oxidative condensation of methane / A. G. Anshits [et al.] // *Kinetics and Catalysis*. 2015. Vol. 56. P. 523–531.
5. Microsphere sorbents based on cenosphere supported zirconium molybdates and zirconium silicates for cesium-137 and strontium-90 removal from radioactive waste solutions / T. A. Vereshchagina [et al.] // *Chem. Sust. Develop.* 2021. Vol. 29. P. 261–268.
6. Hydrothermal synthesis and sorption performance to Cs(I) and Sr(II) of zirconia-analcime composites derived from coal fly ash cenospheres / T. A. Vereshchagina [et al.] // *Chimica Techno Acta*. 2022. Vol. 9. P. 20229418.
7. The nature and properties of iron-containing nanoparticles dispersed in an aluminosilicate matrix of cenospheres / T. A. Vereshchagina [et al.] // *Glass Phys. Chem.* 2004. Vol. 30. P. 247–256.
8. Vente M. A. D., Zonnenberg B. A., Nijssen J. F. W. Microspheres for radioembolization of liver malignancies // *Expert Rev. Med. Devices*. 2010. Vol. 7. P. 581–583.
9.  $\text{Ni}^{2+}$ -zeolite/ferrosphere and  $\text{Ni}^{2+}$ -silica/ferrosphere beads for magnetic affinity separation of histidine-tagged proteins / T. A. Vereshchagina [et al.] // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45. P. 1582–1592.
10. Oligohis-tags: mechanisms of binding to  $\text{Ni}^{2+}$ -NTA surfaces / S. Knecht [et al.] // *J. Mol. Recognit.* 2009. Vol. 22. P. 270.
11. Novel purification system for 6xHis-tagged proteins by magnetic affinity separation / A. Frenzel [et al.] // *J. Chromatogr. B: Biomed. Appl.* 2003. Vol. 793. P. 325.
12. Yolk-shell nanostructured  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NiSiO}_3$  for selective affinity and magnetic separation of his-tagged proteins / Y. Wang [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. Vol. 6. P. 19092.
13. Cenosphere-based zeolite precursors of lutetium encapsulated aluminosilicate microspheres for application in brachytherapy / T. Vereshchagina [et al.] // *Materials*. 2022. Vol. 15. P. 7025.

## References

1. Fomenko E. V., Anshits N. N., Solovyov L. A., Mikhaylova O. A., Anshits A. G. Composition and morphology of fly ash cenospheres produced from the combustion of Kuznetsk coal. *Energy Fuels*, 2013, Vol. 27, pp. 5440–5448.
2. Anshits N. N., Fomenko E. V., Anshits A. G. The composition–structure relationship and routes of formation of blocklike ferrospheres by pulverized combustion of two coal types. *ACS Omega*, 2021, Vol. 6, pp. 26004–26015.
3. Fomenko E. V., Rogovenko E. S., Solovyov L. A., Anshits A. G. Gas permeation properties of hollow glass-crystalline microspheres. *RSC Advances*, 2014, Vol. 20, pp. 9997–10000.
4. Anshits A. G., Anshits N. N., Rabchevskii E. V., Vereshchagin S. N., Bayukov O. A., Pletnev O. N., Kondratenko E. V. Nature of the active sites of ferrospheres in the oxidative condensation of methane. *Kinetics and Catalysis*, 2015, Vol. 56, pp. 523–531.

5. Vereshchagina T. A., Kutikhina E. A., Fomenko E. V., Anshits A. G. Microsphere sorbents based on cenosphere supported zirconium molybdates and zirconium silicates for cesium-137 and strontium-90 removal from radioactive waste solutions. *Chemistry for Sustainable Development*, 2021, Vol. 29, pp. 261–268.
6. Vereshchagina T. A., Kutikhina E. A., Buyko O. V., Anshits A. G. Hydrothermal synthesis and sorption performance to Cs(I) and Sr(II) of zirconia-analcime composites derived from coal fly ash cenospheres. *Chimica Techno Acta*, 2022, Vol. 9, pp. 20229418.
7. Vereshchagina T. A., Anshits N. N., Maksimov N. G., Vereshchagin S. N., Bayukov O. A., Anshits A. G. The nature and properties of iron-containing nanoparticles dispersed in an aluminosilicate matrix of cenospheres. *Glass Physics and Chemistry*, 2004, Vol. 30, pp. 247–256.
8. Vente M. A. D., Zonnenberg B. A., Nijssen J. F. W. Microspheres for radioembolization of liver malignancies. *Expert Review of Medical Devices*, 2010, Vol. 7, pp. 581–583.
9. Vereshchagina T. A., Fedorchak M. A., Sharonova O. M., Fomenko E. V., Shishkina N. N., Zhizhaev A. M., Kudryavtsev A. N., Frank L. A., Anshits A. G. Ni<sup>2+</sup>-zeolite/ferrosphere and Ni<sup>2+</sup>-silica/ferrosphere beads for magnetic affinity separation of histidine-tagged proteins. *Dalton Transactions*, 2016, Vol. 45, pp. 1582–1592.
10. Knecht S., Ricklin D., Eberle A. N., Ernst B. Oligohis-tags: mechanisms of binding to Ni<sup>2+</sup>-NTA surfaces. *Journal of Molecular Recognition*, 2009, Vol. 22, pp. 270–279.
11. Frenzel A., Bergemann C., Kohl G., Reinard T. Novel purification system for 6xHis-tagged proteins by magnetic affinity separation. *Journal of Chromatography. B: Biomedical applications* 2003, Vol. 793, pp. 325.
12. Wang Y., Wang G., Xiao Y., Yang Y., Tang R. Yolk-shell nanostructured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@NiSiO<sub>3</sub> for selective affinity and magnetic separation of his-tagged proteins. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, Vol. 6, p. 19092.
13. Vereshchagina T., Kutikhina E., Vereshchagin S., Buyko O., Anshits A. Cenosphere-based zeolite precursors of lutetium encapsulated aluminosilicate microspheres for application in brachytherapy. *Materials*, 2022, Vol. 15, pp. 7025.

#### *Информация об авторах*

**Т. А. Верещагина** — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;  
**Е. А. Кутихина** — кандидат химических наук, научный сотрудник;  
**В. В. Красицкая** — кандидат биологических наук, научный сотрудник;  
**Л. А. Франк** — доктор химических наук, главный научный сотрудник;  
**А. Г. Аншиц** — доктор химических наук, профессор, руководитель научного направления.

#### *Information about the authors*

**T. A. Vereshchagina** — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher;  
**E. A. Kutikhina** — PhD (Chemistry), Researcher;  
**V. V. Krasitskaya** — PhD (Biology), Researcher;  
**L. A. Frank** — Dr. Sc. (Biology), Senior Researcher;  
**A. G. Anshits** — Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of scientific direction.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.



Научная статья  
УДК 541.35  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.015

## ПОИСК И СИНТЕЗ НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ БОРАТОВ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Сергей Николаевич Волков<sup>1</sup>, Дмитрий Олегович Чаркин<sup>2</sup>, Лев Сергеевич Манелис<sup>3</sup>,  
Вадим Евгеньевич Киреев<sup>4</sup>, Сергей Михайлович Аксенов<sup>5</sup>**

<sup>1–3,5</sup>Лаборатория Арктической минералогии и материаловедения Кольского научного центра РАН,  
г. Апатиты, Россия

<sup>2–4</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

**Автор, ответственный за переписку: Сергей Николаевич Волков, s.volkov@inbox.ru**

### Аннотация

Путем выпаривания раствора получены кристаллы двух новых фтороборатов,  $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ . Их кристаллическая структура определена методом монокристаллической дифрактометрии.  $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии, в то время как  $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  — в ромбической. Кристаллическая структура этих соединений образована изолированными тетраэдрами  $\text{BF}_4$ , между которыми расположены атомы щелочного металла и воды. Фторированием  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , путем его реакции с  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  в интервале 30–120 °С,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  получен фтороборат  $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ .

### Ключевые слова:

фторобораты, рентгеноструктурный анализ

### Финансирование:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-00216).

### Для цитирования:

Поиск и синтез новых фторсодержащих боратов одно- и двухвалентных металлов / С. Н. Волков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 88–90. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.015.

Original article

## SEARCH AND SYNTHESIS OF NEW FLUORINE-CONTAINING BORATES OF MONO- AND DIVALENT METALS

**Sergey N. Volkov<sup>1</sup>, Dmitri O. Charkin<sup>2</sup>, Lev S. Manelis<sup>3</sup>, Vadim E. Kireev<sup>4</sup>, Sergey M. Aksenov<sup>5</sup>**

<sup>1–3,5</sup>Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences of the Kola Science Centre of the RAS, Apatity, Russia

<sup>2–4</sup>Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

**Corresponding author: Sergey N. Volkov, s.volkov@inbox.ru**

### Abstract

By evaporating the solution, crystals of two new fluoroborates,  $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ , were obtained. Their crystal structure was determined by single crystal diffractometry.  $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  crystallizes in the tetragonal system, while  $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  crystallizes in the orthorhombic system. The crystal structure of these compounds is formed by isolated  $\text{BF}_4$  tetrahedra with alkali metal and water atoms between them. By fluorination of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , by its reaction with  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  in the range of 30–120 °С,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ , the fluoroborate  $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$  was obtained.

### Keywords:

fluoroborates, X-ray diffraction analysis

### Funding:

The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 21-73-00216).

### For citation:

Search and synthesis of new fluorine-containing borates of mono- and divalent metals / S. N. Volkov [et. al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 88–90. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.015.

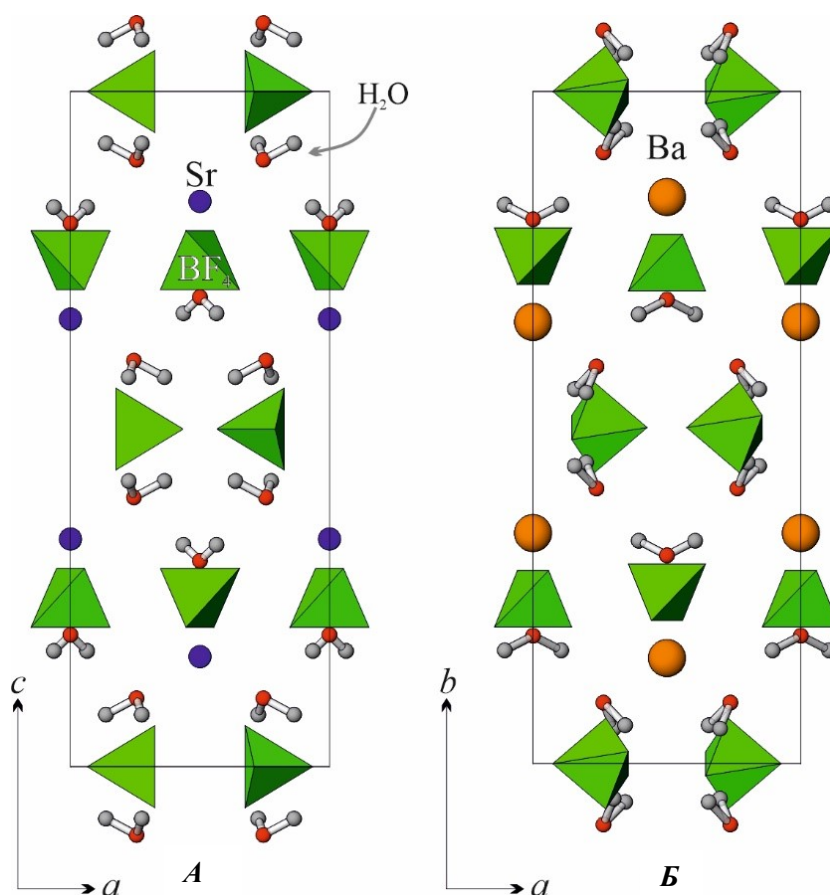
## Введение

Бораты являются одним из наиболее перспективных материалов для нелинейной оптики. Широко известны такие соединения, как  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  и многие другие [1]. В последние годы поиск новых соединений сместился в сторону новых фтороборатов как нелинейно-оптических материалов для оптики глубокого ультрафиолета. На сегодняшний день известно около двух десятков

фтороборатов и борофторидов, в большей части щелочных и щелочноземельных металлов. Для их синтеза используется преимущественно ампульные методы синтеза. Нами получены [2] два новых фторобората,  $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = \text{Sr}, \text{Ba}$  методом выпаривания раствора. Кроме того, мы представляем сравнительно новый способ получения фтороборатов одновалентных металлов путем фторирования боратов с использованием  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  в открытых условиях при невысоких температурах, до  $120^\circ\text{C}$ .

### Результаты исследований

Кристаллическая структура  $M(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = \text{Sr}, \text{Ba}$  образована изолированными тетраэдрами  $\text{BF}_4$ , между которыми расположены молекулы воды и атомы Sr/Ba (см. рис.). В структурах обоих соединений присутствует один симметрично независимый атом Sr/Ba, два независимых тетраэдрических аниона  $\text{BF}_4^-$  и две независимых молекулы воды. В структуре  $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  один из тетраэдров  $\text{BF}_4^-$  показывает сильный ориентационный беспорядок, что выражено в увеличенных параметрах тепловых смещений. Длины связей B-F в тетраэдрах (1,18–1,43 Å) хотя и демонстрируют сильный разброс, но сопоставимы с типичными длинами этих связей в других фтороборатах. Учитывая малый относительный вклад разупорядоченных позиций фтора в общее рассеяние, в котором доминируют катионы  $\text{Ba}^{2+}$ , низкая точность определения расстояний во фтороборатном тетраэдре неудивительна.



Кристаллическая структура: А —  $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Б —  $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Выдержка образца  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , который был смешан в мольных соотношениях 1:1, 1:2 и 1:3 с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  при медленном нагреве до  $120^\circ\text{C}$ , показала, что образец представляет собой смесь боратов и фтороборатов лития. В частности, образец с мольным соотношением 1:1 представлял смесь  $\text{LiF}/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{Li}(\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH}))(\text{H}_2\text{O})$ , образец с мольным соотношением 1:2 — смесь  $\text{LiF}, \text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ ,

$\text{Li}(\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH}))(\text{H}_2\text{O})$ , а образец с мольным соотношением 1:3 — смесь  $\text{LiF}$ ,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  и  $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$ . Таким образом, этот метод синтеза может быть использован для получения других новых фтороборатов одновалентных металлов.

### Выводы

В работе получены два новых фторобората  $\text{M}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$  и найден путь для дальнейшего синтеза других фторооксоборатов одновалентных металлов. В будущем мы сделаем попытку получить таким способом новые фторобораты серебра.

### Список источников

1. Mutailipu M., Poppelmeier K. R., Pan S. Borates: A Rich Source for Optical Materials // Chem. Rev. 2021. Vol. 121. P. 1130–1202.
2. Синтез и кристаллическая структура двух новых кристаллогидратов тетрафтороборатов  $\text{M}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$  / Чаркин Д. О. [и др.] // Журнал структурной химии. 2023. № 64. С. 106035.

### References

1. Mutailipu M., Poppelmeier K. R., Pan S. Borates: A Rich Source for Optical Materials. Chemical Reviews, 2021, Vol. 121, pp. 1130–1202.
2. Charkin D. O., Volkov S. N., Manelis L. S., Gosteva A. N., Aksenov S. M., Dolgikh V. A. Sintez i kristallicheskaya struktura dvuh novykh kristallogidratov tetraftoroboratorov  $\text{M}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$  [Synthesis and crystal structure of two new tetrafluoroborate crystallohydrates  $\text{M}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ]. Zhurnal strukturnoj himii [Journal of Structural Chemistry], 2023, No. 64, pp. 106035. (In Russ.).

### Информация об авторах

**С. Н. Волков** — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

**Д. О. Чаркин** — кандидат химических наук, доцент;

**Л. С. Манелис** — студент;

**В. Е. Киреев** — студент;

**С. М. Аксенов** — кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией.

### Information about the authors

**S. N. Volkov** — PhD (Chemistry), Leading Researcher;

**D. O. Charkin** — PhD (Chemistry), Associate Professor;

**L. S. Manelis** — Student;

**V. E. Kireev** — Student;

**S. M. Aksenov** — PhD (Geology), Head of the Laboratory.

Статья поступила в редакцию 07.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.  
The article was submitted 07.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья  
УДК 541.35  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.016

## ОКСИФТОРИДНЫЕ ГЕРМАНАТНЫЕ СИСТЕМЫ $Pb_3Ge_2O_7-Me_2O_3-MeF_2$ КАК ОСНОВА ДЛЯ СИНТЕЗА ПРОЗРАЧНЫХ СТЕКОЛ В ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА

**Татевик Васаковна Григорян<sup>1</sup>, Ваган Петросович Тороян<sup>2</sup>, Лусине Альбертовна Гаспарян<sup>3</sup>,  
Джулия Рафаеловна Еганян<sup>4</sup>, Гоарик Габриеловна Манукян<sup>5</sup>, Николай Бабкенович Князян<sup>6</sup>**

<sup>1-6</sup>Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН Республики Армения, г. Ереван

<sup>1</sup>tatev1984@mail.ru

<sup>2</sup>toroyan50@mail.ru

<sup>3</sup>lagasparyan@list.ru

<sup>4</sup>julia.yeganyan@gmail.com

<sup>5</sup>gmanukyan@sci.am, <https://orcid.org/0000-0001-8993-0471>

<sup>6</sup>knigo51@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9500-0588>

### Аннотация

Представлены результаты изучения влияния оксидов  $Me_2O_3$  ( $Me$  — Al, Ga; Y, Bi) и фторидов  $MeF_2$  (Pb, Ba, Sr) на теплофизические и оптические свойства стекол систем  $Pb_3Ge_2O_7-Me_2O_3-MeF_2$ . Установлено, что частичное замещение кислорода фтором позволяет регулировать значения оптических показателей стекол и получить высокопрозрачные материалы для ИК-области спектра.

### Ключевые слова:

относительная дисперсия, показатель преломления, прозрачность, ИК-области спектра

### Для цитирования:

Оксифторидные германатные системы  $Pb_3Ge_2O_7-Me_2O_3-MeF_2$  как основа для синтеза прозрачных стекол в ИК-области спектра / Т. В. Григорян [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 91–96. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.016.

Original article

## OXYFLUORIDE GERMANATE SYSTEMS $Pb_3Ge_2O_7-Me_2O_3-MeF_2$ AS A BASIS FOR THE SYNTHESIS OF TRANSPARENT GLASSES IN THE IR-REGION OF THE SPECTRUM

**Tatevik V. Grigoryan<sup>1</sup>, Vahan P. Toroyan<sup>2</sup>, Lusine A. Gasparyan<sup>3</sup>, Julia R. Yeganyan<sup>4</sup>,  
Goharik G. Manukyan<sup>5</sup>, Nikolay B. Knyazyan<sup>6</sup>**

<sup>1-6</sup>M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of the Republic of Armenia, Yerevan

<sup>1</sup>tatev1984@mail.ru

<sup>2</sup>toroyan50@mail.ru

<sup>3</sup>lagasparyan@list.ru

<sup>4</sup>julia.yeganyan@gmail.com

<sup>5</sup>gmanukyan@sci.am, <https://orcid.org/0000-0001-8993-0471>

<sup>6</sup>knigo51@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9500-0588>

### Abstract

The results of studying the effect of oxides  $Me_2O_3$  ( $Me$  — Al, Ga; Y, Bi) and  $MeF_2$  fluorides (Pb, Ba, Sr) on the thermophysical and optical properties of glasses in the  $Pb_3Ge_2O_7-Me_2O_3-MeF_2$  systems are presented. It has been established that the partial replacement of oxygen by fluorine makes it possible to control the values of the optical parameters of glasses and obtain highly transparent materials for the IR-region of the spectrum.

### Keywords:

relative dispersion, refractive index, transparency, IR

### For citation:

Oxyfluoride germanate systems  $Pb_3Ge_2O_7-Me_2O_3-MeF_2$  as a basis for the synthesis of transparent glasses in the IR-region of the spectrum / T. V. Grigoryan [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 91–96. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.016.

### Введение

Развитие современной техники невозможно без создания широкого спектра новых материалов для управления функциональными характеристиками оптического излучения. Оксидные стекла нового состава с высокой прозрачностью в инфракрасном диапазоне преимущественно разрабатываются

на основе германатных и германий-силикатных систем, содержащих тяжелые металлы. В результате многочисленных исследований, проведенных нами в германатных и силикатных стеклообразующих системах, установлено, что в присутствии  $\text{Me}_2\text{O}_3$  ( $\text{Me} — \text{Al, Ga, Bi, Y}$ ) и катионов-модификаторов в пространственной сетке стекол происходит изоморфное замещение  $[\text{CeO}_4]$ ,  $[\text{SiO}_4]$  основных групп и  $[\text{MeO}_4]$  [1–5]. Уникальное влияние катионов-модификаторов на способность групп  $[\text{MeO}_4]$  и  $[\text{GeO}_4]$ ,  $[\text{SiO}_4]$  строить единый пространственный каркас объясняется  $sp^3$ -гибридизацией  $\text{Me}^{3+}$  и образованием поляризованных комплексов типа  $[\text{MeO}_4]_2\text{Me}^{2+}$ , в которых отрицательный избыточный заряд компенсируется катионами модификаторами, расположенными в координационной сфере комплекса. Такое структурное преобразование позволяет прогнозировать и синтезировать новые, устойчивые к кристаллизации, высокопрозрачные стекла с низкими температурами стеклования.

В данной работе представлены результаты изучения влияния оксидов ( $\text{Me} — \text{Al, Ga; Y, Bi}$ ) и фторидов  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Pb, Ba, Sr}$ ) на теплофизические и оптические свойства стекол систем  $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-Me}_2\text{O}_3\text{-MeF}_2$ .

Установлено, что частичное замещение кислорода фтором (обладающим малой полярностью по сравнению с ионами кислорода) позволяет регулировать значения относительной дисперсии ( $\nu = 55\text{--}25$ ) стекол, с сохранением при этом относительно высоких значений показателя преломления ( $n_D = 1,660\text{--}2,050$ ) и прозрачности в ИК-области спектра.

В наших ранних исследованиях [6–10] было показано, что германатные системы, содержащие одновременно фториды щелочноземельных и трехвалентных металлов, более склонны к кристаллизации расплавов, которая усиливается с увеличением концентрации фторидов. С целью повышения кристаллизационной устойчивости, регулирования оптических показателей стекол и повышения пропускания в ИК-области спектра показатели в системы были введены эквимольные количества оксида и фторида одноименных элементов ( $\text{SrO/SrF}_2$ ;  $\text{BaO/BaF}_2$ ;  $\text{PbO/PbF}_2$ ) для управления значений  $n_D$  и  $\nu$ , а также для повышения ИК-пропускания стекол.

Цель данной работы — синтез и разработка новых высокопрозрачных стекол в ИК-области спектра на основе оксифторидных германатных систем  $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MeO/MeF}_2$  ( $\text{Me} — \text{Sr, Ba}$ ).

## Результаты исследований

Для создания стекол с высокой прозрачностью в ИК-диапазоне и улучшенными оптическими параметрами исследованы области стеклообразования и ликвидации, диаграммы плавления и кристаллические фазы  $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7(\text{BaGeO})\text{-Me}_2\text{O}_3(\text{Me} — \text{Al, Ga, Bi})\text{-MeF}_2(\text{MeF}_3)$ , определены оптические и физико-химические свойства синтезированных стекол.

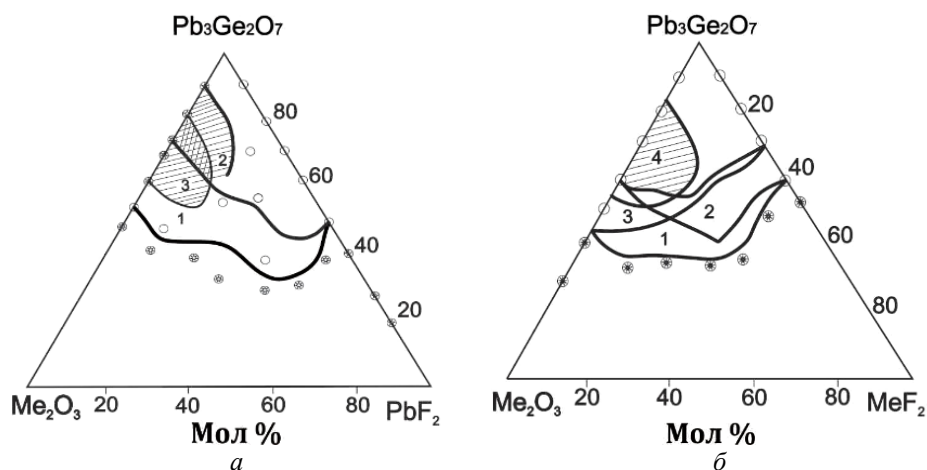
Синтез стекол проводили в корундовых и платиновых тиглях в электропечи при температуре  $1100\text{--}1400$  °С. Для снижения летучести компонентов в печурную смесь вводили  $\text{GeO}_2$  в виде предварительно синтезированных германатов свинца и бария, а для снижения температуры кипения использовали эвтектические соединения оксидов и фторидов. На рис. 1а и б показаны области стеклообразования стекол исследуемых систем, устойчивых к кристаллизации.

Стекла  $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-PbF}_2$  образуются при содержании  $\text{PbF}_2$  до 50 мол. %, температура ликвидуса системы снижается от 820 до 600 °С. Основной кристаллической фазой является  $\alpha\text{-Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$ , в области стеклования, в кристаллической фазе, преобладает  $\text{PbF}_2$ . В ИК-спектре поглощения стекол бинарной системы с добавкой  $\text{PbF}_2$  снижается интенсивность полосы поглощения групп  $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$ , обусловленная колебаниями связей  $\text{Ge-O}$ , с максимумом  $755\text{ см}^{-1}$ . Он смещается в область более низких частот за счет увеличения концентрации изолированных тетраэдров  $[\text{GeO}_4]$  в расплаве и в результате его кристаллизации.

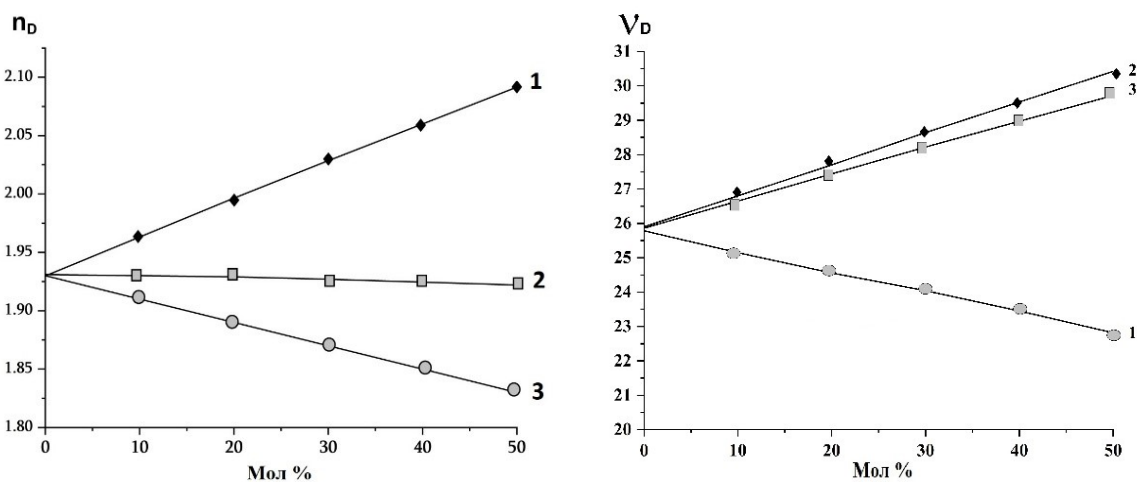
В присутствии оксидов трехвалентных элементов в трехкомпонентной системе наблюдается расширение области стеклования, и чем больше ионный радиус  $\text{Me}^{3+}$ , тем шире область стеклообразования системы.

ИК-спектры поглощения стекол систем  $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-MeF}_2$  характеризуются двумя широкими поглощениями разной интенсивности в интервале  $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$  — валентные колебания связи  $\text{Ge-O}$  в группах  $[\text{GeO}_4]$  и деформационные в интервале  $600\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . При введении и последующем увеличении концентрации фторидов двухвалентных металлов усиливаются, несмотря на уменьшение

германатной составляющей, относительные поглощения в максимальной области  $790\text{ см}^{-1}$ , что объясняется образованием структурных групп двухвалентных металлов. Присутствие в системе оксида  $\text{Me}_2\text{O}_3$  расширяет область стеклообразования, что интерпретируется нами увеличением разнородных групп:  $[\text{GeO}_4]$ ,  $[\text{MeO}_4]$  и  $[\text{MeO}_6]$  в стеклообразующем расплаве по сравнению с чисто оксидными системами. Это свидетельствует о том, что частичное эквимольное замещение кислорода фтором и образование в расплаве дополнительных оксифторидных групп способствуют стеклованию расплавов, снижая вероятность образования соединения определенного состава в условиях быстрого охлаждения расплавов.



**Рис. 1.** Области стеклообразования в системах:  
*a* —  $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-Me}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$  (Me — Al, Bi); 1 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; 3 — область устойчивых стекол;  
*б* —  $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-Me}_2\text{O}_3\text{-Me}^{\text{I}}\text{F}_2$  (Me — Bi, Ga; Me<sup>I</sup>-Ba, Sr); 1 —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; 2 —  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $\text{BaF}_2$ ); 3 —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; 4 —  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $\text{SrF}_2$ )



**Рис. 2.** Зависимости показателя преломления и относительной дисперсии двухкомпонентных стекол систем  $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-Me}_2\text{O}_3$  от состава: 1 —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; 2 —  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; 3 —  $\text{Ga}_2\text{O}_3$

Как видно из рис. 2, показатель преломления и относительная дисперсия двухкомпонентных стекол изменяются линейно от молярного содержания оксидов трехвалентных элементов. Если при введении оксида иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  значения  $n_D$  стекол практически не меняются, то введение  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  приводит к резкому увеличению показателя преломления стекол, а  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  — к уменьшению  $n_D$ .

Относительные дисперсии стекол также меняются линейно. Более низкими значениями отличаются галлийсодержащие стекла.

Исследовано влияние состава ( $\text{MeF}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{O}_3$ ) на процесс «дегидратации» стекол, удаление  $\text{OH}$ -групп из структурной сетки. Температура синтеза стекла не превышала  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Установлено, что синтезированные стекла отличаются двумя относительно интенсивными полосами поглощения в области  $3,2\text{--}3,4$  и  $4,3\text{--}4,5$   $\mu\text{m}$  (рис. 3), которые, по литературным данным [6–10], обусловлены водородными связями с разной энергией, связанными с мостиковым кислородом структурной сетки стекла  $\text{OH}$ -с вариациями групп.

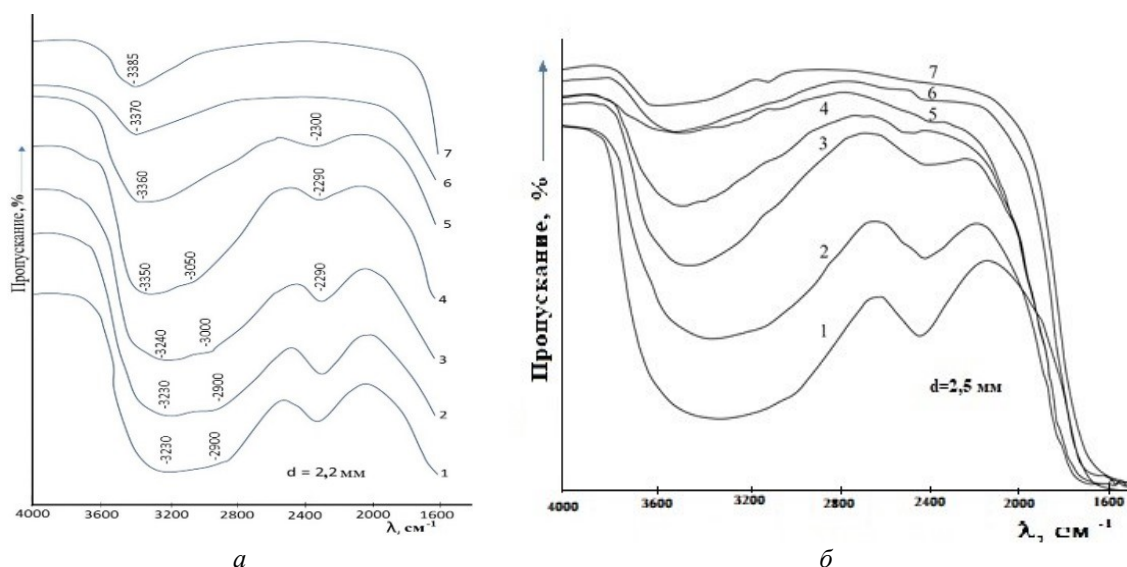


Рис. 3. ИК-пропускание стекол в зависимости от состава:

*a* —  $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$ ; 1 —  $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$ ; 2–7 —  $\text{PbF}_2$  (мол. %): 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40; 6 — 50; 7 — 70;  
*б* —  $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{BiF}_3\text{-PbF}_2$ ; 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40 (мол. %)  $\text{AlF}_3/\text{PbF}_2$ ; 5–7 —  $\text{BiF}_3/\text{PbF}_2$  — 45 (мол. %)

Наличие  $\text{OH}$ -групп значительно снижает проницаемость стекол в ИК-диапазоне и ограничивает их применение. Исследовано влияние количества фтора и температуры на «обезвоживание» стекол и повышение их проницаемости. Установлено, что «обезвоживание» стекол осуществляется химическими и физическими методами. Химическая дегидратация происходит в основании до  $1000\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ :  $-\text{O}-\text{H} + \text{F} - \text{Me}-\text{F} + \text{H}-\text{O} - -\text{O} - \text{Me}-\text{O} - + 2\text{HF}$ . При температурах выше  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  из-за снижения вязкости расплава и интенсификации процесса диффузии  $\text{OH}$ -групп «обезвоживание» осуществляется преимущественно физическим путем.

## Выводы

На основе исследованных систем разработаны ИК-прозрачные стекла, отличающиеся низкой температурой синтеза, высокой проницаемостью в диапазоне  $5,0\text{--}6,5\text{ } \mu\text{m}$  и высокими значениями показателя преломления.

## Список источников

1. Yang Z., Jiang Z. Frequency upconversion emissions in layered lead-germanate-tellurite glasses for three-color display // J. Non-Crystalline Solids. 2005. Vol. 351. P. 2576–2580.
2. Elizabeth M. B., James E. Shelby Properties of binary  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  glasses // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. 2006. Vol. 47. P. 182–185.
3.  $x\text{PbO}_{(1-x)}\text{GeO}_2$  glasses as potential materials for Raman amplification / A. Cereyon [et al.] // Optical Materials. 2006. Vol. 28. P. 1301–1304.
4. Демкина Л. И. Научно-технические основы производства оптического стекла с малым показателем ослабления // Труды ГОИ. Л., 1982. 340 с.
5. Арутюнян Н. М., Оганесян Р. М., Халилев В. Д. Исследование стекол системы  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-AlF}_3$  // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12, № 5. С. 579–582.
6. ИК-спектры стекол системы  $\text{PbV}_2\text{O}_4\text{-PbGeO}_3\text{-PbF}_2$  / С. А. Григорьян [и др.] // Физика и химия стекла. 1988. Т. 14, № 5. С. 784–787.

7. Стеклование и оптические свойства стекол иттрийборатной системы  $PbB_2O_4-Y_2O_3-LiF$  / Г. Л. Кочарян [и др.] // Вестник ГИУА. Серия «Химические и природоохранные технологии». Вып. 17. 2014. № 1. С. 16–25.
8. Кочарян Г. Л., Манукян Г. Г., Князян Н. Б. Влияние фторида лития на структуру и оптические свойства  $La_2O_3$  и  $Y_2O_3$  содержащих свинцовоборатных стекол // IV Международная конференция по химии и химической технологии: сб. 2015. С. 84–87.
9. Стеклование и оптические свойства стекол на основе свинцовогерманатных и барийгерманатных систем / Н. Б. Князян [и др.] // Сборник трудов международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефтегазовой и пищевой промышленности». (Ташкент, 25–26 мая 2021 г.). Ташкент, 2021. 191 с.
10. Оптические стекла на основе оксифторидных германатных систем / Г. Г. Манукян [и др.] // Научная школа-конференция с международным участием для молодых ученых «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» (Санкт-Петербург 3–7 октября 2022 г.). СПб., 2022. С. 18–19.

## References

1. Yang Z., Jiang Z. Frequency upconversion emissions in layered lead-germanate-tellurite glasses for three-color display. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, Vol. 351, pp. 2576–2580.
2. Elizabeth M. B., James E. Shelby Properties of binary  $GeO_2-SiO_2$  glasses. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology*, 2006, Vol. 47, pp. 182–185.
3. Cereyon A., Champagnon B., Martinez V., Maksimov L., Yanush O., Bogdanov V. N.  $xPbO_{(1-x)}GeO_2$  glasses as potential materials for Raman amplification. *Optical Materials*, 2006, Vol. 28, pp. 1301–1304.
4. Demkina L. I. Nauchno-tehnicheskie osnovy proizvodstva opticheskogo stekla s malym pokazatelem oslablenija [Scientific and technical bases for the production of optical glass with a small attenuation index]. *Trudy GOI* [Herald of S. I. Vavilov State Optical Institute]. Leningrad, 1982, 340 p.
5. Arutjunjan N. M., Oganessian R. M., Halilev V. D. Issledovanie stekol sistemy  $PbGeO_3-PbF_2-AlF_3$  [Investigation of the glasses of the  $PbGeO_3-PbF_2-AlF_3$  system]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and Chemistry of glass], 1986, Vol. 12, No. 5, pp. 579–582. (In Russ.).
6. Grigor'jan S. A., Chehovskij V. G., Petrov Ju. A., Halilev V. D. IK spektry stekol sistemy  $PbB_2O_4-PbGeO_3-PbF_2$  [IR spectra of glasses of the  $PbB_2O_4-PbGeO_3-PbF_2$  system]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and Chemistry of glass] 1988, No. 14, pp 784–787. (In Russ.).
7. Kocharjan G. L., Arutjunjan N. M., Torojan V. P., Knjazjan N. B. *Steklovanie i opticheskie svojstva stekol ittrijboratnoj sistemy  $PbB_2O_4-Y_2O_3-LiF$* . *Vestnik GIUA. Serija "Himicheskie i prirodoohrannye tehnologii* [Proceedings of state engineering university of Armenia, series Chemical and Environmental Technologies], 2014, Vol. 17, No. 1, pp. 16–25. (In Russ.).
8. Kocharjan G. L., Manukjan G. G., Knjazjan N. B. Vlijanie ftorida litija na stukturu i opticheskie svojstva  $La_2O_3$  i  $Y_2O_3$  soderzhashhijh svincovoboratnyh stekol [Effect of Lithium Fluoride on the Structure and Optical Properties of  $La_2O_3$  and  $Y_2O_3$  Containing Lead Borate Glasses]. *IV Mezhdunarodnaja konferencija po himii i himicheskoj tehnologii* [IV International Conference on Chemistry and Chemical Technology], 2015, pp. 84–87. (In Russ.).
9. Knjazjan N. B., Bagramjan V. V., Manukjan G. G., Torojan V. P., Grigorjan T. V., Eganjan Dzh. R. Steklovanie i opticheskie svojstva stekol na osnove svincovogermandatnyh i barijgermandatnyh sistem [Glass transition and optical properties of glasses based on lead germanate and barium germanate systems]. *Sbornik trudov mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoj konferencii "Aktual'nye problemy innovacionnyh tehnologij v razvitii himicheskoj, nefte-gazovoj i pishchevoj promyshlennosti"* [Proceedings of the International scientific and practical conference Actual problems of innovative technologies in the development of the chemical, oil-gas and food industries]. Tashkent, 2021, pp. 191.
10. Manukjan G. G., Grigorjan T. V., Bagramjan V. V., Torojan V. P., Eganjan Dzh. R., Knjazjan N. B. Opticheskie stekla na osnove oksifloridnyh germanatnyh sistem [Optical glasses based on oxyfluoride germanate systems]. *Nauchnaja shkola-konferencija s mezhdunarodnym uchastiem dlja molodyh uchjonyh Funkcional'nye stekla i stekloobraznye materialy: Sintez. Struktura. Svojstva* [Scientific School-conference with international participation for young scientists "Functional glasses and glassy materials: Synthesis. Structure. Properties"]. Sankt-Peterburg, 2022, pp. 18–19.

## Информация об авторах

**Т. В. Григорян** — кандидат технических наук, научный сотрудник;

**В. П. Тороян** — научный сотрудник;

**Л. А. Гаспарян** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;



**Дж. Р. Еганян** — аспирант;  
**Г. Г. Манукян** — кандидат технических наук, ученый секретарь;  
**Н. Б. Князян** — доктор технических наук, заместитель директора по науке.

*Information about the authors*

**T. V. Grigoryan** — PhD (Engineering), Researcher;  
**V. P. Toroyan** — Researcher;  
**L. A. Gasparyan** — PhD (Engineering), Senior Researcher;  
**J. R. Yeganyan** — Graduate Student;  
**G. G. Manukyan** — PhD (Engineering), Scientific Secretary;  
**N. B. Knyazyan** — Dr. Sc. (Engineering), Deputy Director for science.

Статья поступила в редакцию 17.01.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.  
The article was submitted 17.01.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья  
УДК 541.35  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.017

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МАХ-ФАЗ $Ti_xAlC_{1-x}$ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

**Михаил Сергеевич Гурин<sup>1</sup>, Дмитрий Сергеевич Штарев<sup>2</sup>, Александр Вячеславович Сюй<sup>3</sup>,  
Глеб Игоревич Целиков<sup>4</sup>, Олег Олегович Шичалин<sup>5</sup>, Виктор Владимирович Криштоп<sup>6</sup>**

<sup>1–3,5</sup>Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

<sup>3,4</sup>Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет),  
г. Долгопрудный, Россия

<sup>6</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия

<sup>1</sup>mikhailshakur2@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-2485-4858>

<sup>2</sup>shtarev@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1274-0183>

<sup>3</sup>alsyuy271@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-2373-8812>

<sup>5</sup>oleg\_shich@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2441-6209>

<sup>6</sup>krishtop@list.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8871-8751>

### Аннотация

Приведены результаты синтеза МАХ-фаз  $Ti_xAlC_{1-x}$  методом искрового плазменного спекания. Показано, что чистота синтезированного состава зависит от режима искрового плазменного спекания. Достигнута чистота МАХ-фазы 84 %. Материал охарактеризован методом РФА. Определены оптимальные условия синтеза МАХ-фазы 211.

### Ключевые слова:

искровое плазменное спекание, МАХ-фаза, синтез, структура

### Благодарности:

статья выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение № 22-19-00094.

### Для цитирования:

Особенности синтеза МАХ-фаз  $Ti_xAlC_{1-x}$  методом искрового плазменного спекания / М. С. Гурин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 97–101. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.017.

Original article

## FEATURES OF THE SYNTHESIS OF MAX-PHASES $Ti_xAlC_{1-x}$ BY SPARK PLASMA SINTERING

**Mikhail S. Gurin<sup>1</sup>, Dmitry S. Shtarev<sup>2</sup>, Alexander V. Syuy<sup>3</sup>, Gleb I. Tselikov<sup>4</sup>, Oleg O. Shichalin<sup>5</sup>,  
Victor V. Krishtop<sup>6</sup>**

<sup>1–3,5</sup>Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

<sup>3,4</sup>Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Russia

<sup>6</sup>Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

<sup>1</sup>mikhailshakur2@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-2485-4858>

<sup>2</sup>shtarev@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1274-0183>

<sup>3</sup>alsyuy271@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-2373-8812>

<sup>5</sup>oleg\_shich@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2441-6209>

<sup>6</sup>krishtop@list.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8871-8751>

### Abstract

The results of the synthesis of MAX-phases  $Ti_xAlC_{1-x}$  by the method of spark plasma sintering are presented. It is shown that the purity of the synthesized composition depends on the regime of spark plasma sintering. The purity of the MAX phase was 84 %. The material was characterized by XRD. The optimal conditions for the synthesis of the MAX phase 211 were determined.

### Keywords:

spark plasma sintering, MAX-phase, synthesis, structure

### Acknowledgments:

The paper was prepared by the Russian Science Foundation, agreement No. 22-19-00094.

#### For citation:

Features of the synthesis of MAX-phases  $Ti_xAlC_{1-x}$  by spark plasma sintering / M. S. Gurin [et. al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 97–101. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.017.

#### Введение

Синтез МАХ-фаз производится несколькими методами [1–5], например, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза экструзии получается синтезировать МАХ-фазу  $64,2Ti + 27,1Al + 8,7C$  с содержанием карбида титана на уровне 6–8 % [1]. В работе [2] получены порошки  $Ti_2AlC$  и  $Ti_3AlC_2$  из элементарных порошков с использованием расплавленной соли в соотношении:  $Ti_3AlC_2$  — 61 %,  $Ti_2AlC$  — 21 %,  $TiC$  — 18 %.

В работе [3] показано что методом искрового плазменного спекания получена МАХ-фаза  $TiAlN$  с чистотой 98 %. В работах [4, 5] представлены результаты синтеза МАХ-фаз методом спекания без давления с достижением чистоты до 87,9%.

Целью данной работы являлось выявить особенности синтеза МАХ-фаз  $Ti_xAlC_{1-x}$  методом искрового плазменного спекания. Подобрать оптимальные режимы синтеза для получения наиболее чистого состава МАХ-фаз.

#### Результаты исследований

Масса прекурсоров  
для подготовки смеси  $Ti_3AlC_2$

Исходные реагенты	Сухой помол <i>m</i> , г	Мокрый помол <i>m</i> , г
Ti	4,3045	4,3045
TiC	3,8461	3,8461
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	1,8494	1,8494

Методом искрового плазменного спекания (ИПС) синтезированы образцы МАХ-фаз  $Ti_3AlC_2$  при использовании прекурсоров: Ti, TiC,  $Al_4C_3$ . Для приготовления смеси прекурсоры взяли в стехиометрических соотношениях. Первый синтез произвели методом сухого смешения, второй — в среде ацетона. Массовые соотношения представлены в таблице.

Приготовление смеси производили механохимическим перемешиванием в шаровой мельнице. Скорость — 300 об/мин, время цикла — 20 мин смешения, 10 мин перерыв. Время помола — 10 ч для сухого смешения, общее время — 15 ч. Для мокрого помола время увеличено до 15 ч, общее время — 22,5 ч. Соотношение массы навески к массе шаров 1 к 10.

Синтез МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$  проводили методом ИПС, путем консолидации порошков на установке SPS-515S фирмы “Dr. Sinter-LABTM” (Япония), согласно общему подходу: 3 г порошка помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр — 15 мм), подпрессовывали (давление — 20,7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру ( $10^{-5}$  атм), затем спекали при температуре 1200–1400 °С — для сухого помола и 1400 °С — для мокрого. Разогрев спекаемого материала осуществляли униполярным низковольтным импульсным током в режиме on/off, с периодичностью 12 импульсов / 2 паузы, то есть длительность пакета импульсов составляла 39,6 мс и пауза 6,6 мс. Температуру ИПС процесса контролировали с помощью оптического пирометра (нижний предел определения — 650 °С), сфокусированного на отверстие, расположенного на середине плоскости внешней стенке пресс-формы глубиной 5,5 мм. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам, а также для беспрепятственного извлечения полученного образца использовали графитовую фольгу толщиной 200 мкм. Пресс-форму оборачивали в теплоизолирующую ткань для снижения потерь тепла при разогреве. Геометрические размеры полученных образцов матриц цилиндрического типа: диаметр — 15, высота — 4–10 мм (в зависимости от типа пресс-формы и режимов спекания).

Скорость разогрева регулировали стадиями: 300 °С/мин в диапазоне температур от 0 до 650 °С, затем от 650 °С и выше (рабочая область пирометра) — 50 °С/мин. Образец выдерживали при максимальной температуре 10 мин и далее охлаждали до комнатной температуры в течение 30 мин.

Рентгеноструктурный анализ показал, что ключевой фазы в образцах содержалось ~40 %, большую часть составил непрореагировавший карбид титана. Изменение температуры спекания мало влияет на итоговое соотношение компонентов.

Предположение, что карбид алюминия частично разлагается на воздухе, при этом нарушается стехиометрия реакции, таким образом, получается меньший выход целевой фазы, было опровергнуто путем синтеза в безвоздушной среде (ацетоне). Результат получился схожим с сухим помолом. При увеличении температуры до 1400 °С наблюдали вытекание образцов из графитовых форм в печи, следовательно, последующее повышение температуры невозможно. Сделан вывод, что внутренней энергии вещества недостаточно для образования 312 структуры.

Следующим этапом выполнялся синтез структуры 211 ( $Ti_2AlC$ ). Прекурсоры и рабочие условия синтеза оставили идентичными предыдущим экспериментам. Рабочую температуру приняли, равной 1300 °С.

Анализ образцов провели методом РФА, на полученных дифрактограммах (рис. 1 и 2) обнаружено, что фаза 211 в избытке.

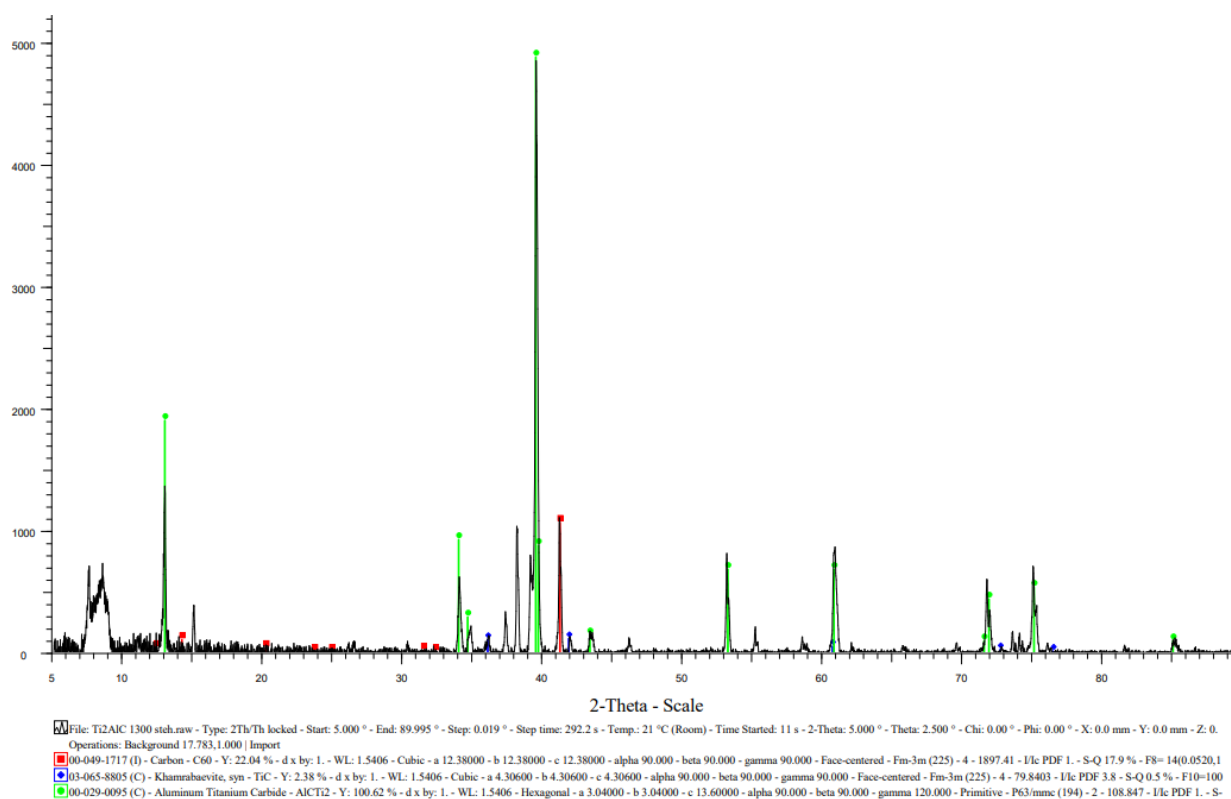


Рис. 1. Дифрактограмма образца  $Ti_2AlC$  в стехиометрических соотношениях

Оценочный прогноз в массовых долях: карбид титана ~5 %,  $Ti_2AlC$  ~80 %, неопределенной ~15 %. Кристаллических фаз: карбидов алюминия, его оксидов, нитридов и гидроксидов — не обнаружено (исходя из карточек PDF-2 2006 г.). У образца с избытком карбида алюминия массовая доля «неопознанной фазы» меньше, что выражается в снижении ее рефлексов относительно рефлексов  $Ti_2AlC$ . На рис. 3 представлено наложение двух дифрактограмм друг на друга, где черным цветом отрисована дифрактограмма со стехиометричным замесом, а фиолетовым — с избытком карбида алюминия.

Как и на прошлых дифрактограммах, при уточнении методом Ритвельда, не хватает интенсивности на первом рефлексе, отвечающем за плоскость 0 0 2, на которой находятся одни атомы углерода. Имеется вероятность того, что данное соединение имеет немного другую структуру, пространственную группу, где имеется дополнительный атом металла на этой плоскости.

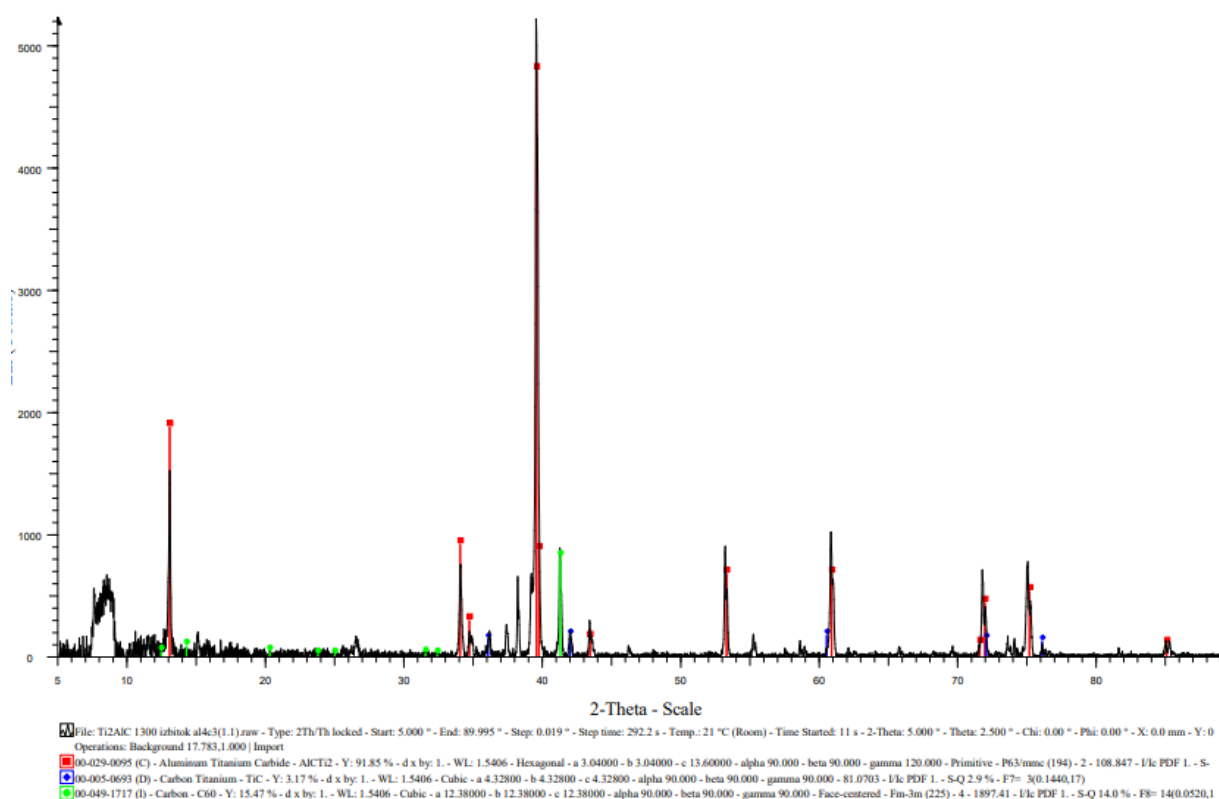


Рис. 2. Дифрактограмма образца  $Ti_2AlC$  с избытком карбида алюминия

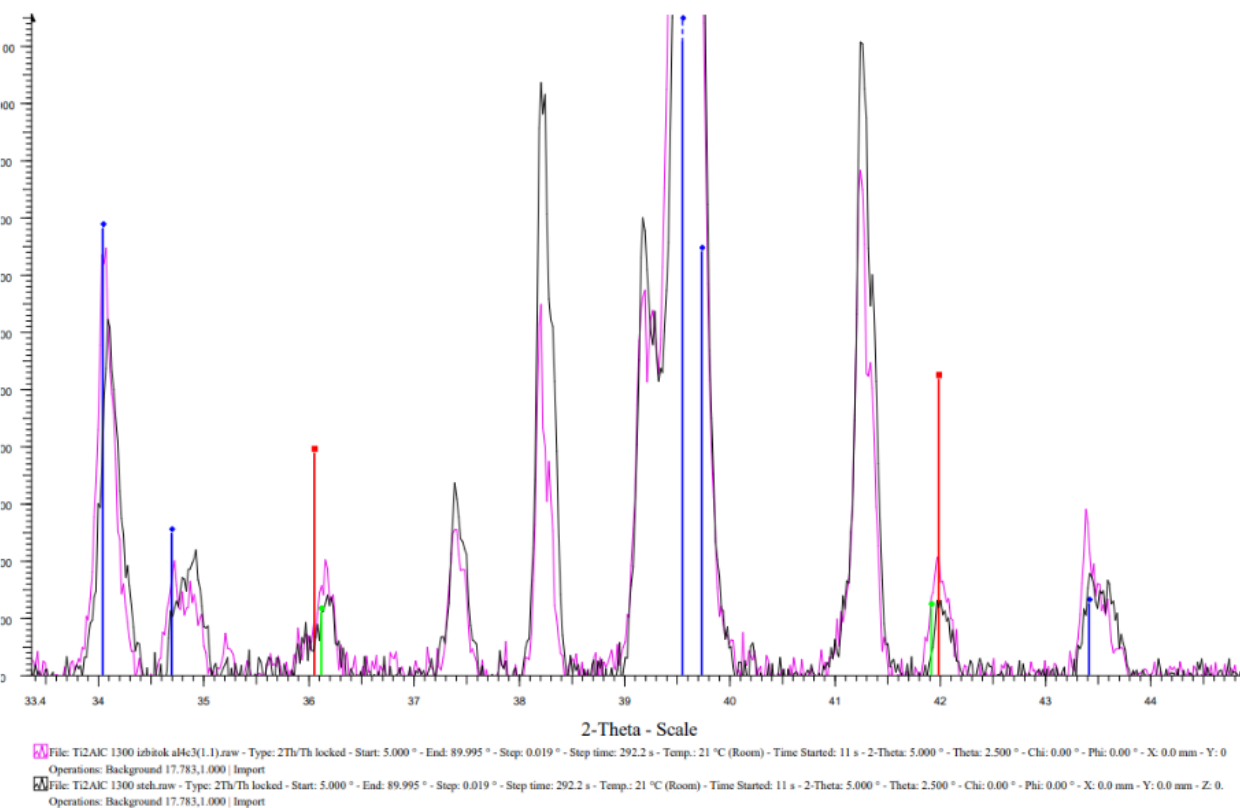


Рис. 3. Сравнение стехиометрического соотношения с избытком карбида алюминия

## Выводы

Определены оптимальные условия синтеза МАХ-фазы  $Ti_2AlC$  методом искрового плазменного спекания. Чистота синтезированного материала достигает 84 %. Для увеличения чистоты МАХ-фазы необходимо увеличивать исходное количество алюминия в исходной смеси.

## Список источников

1. Бажин П. М., Стельмах Л. С., Столин А. М. Влияние степени деформации на формирование МАХ-фазы в материалах на основе Ti-Al-C при СВС-экструзии // Неорганические материалы. 2019. Т. 55, № 3. С. 330–335.
2. Molten salt synthesis of MAX phases in the Ti-Al-C system / T. Galvin [et al.] // J. European Ceramic Society. 2023. No. 38 (14). P. 4585–4589.
3. Synthesis and Characterization of a Nearly Single Bulk  $Ti_2AlN$  MAX Phase Obtained from Ti/AlN Powder Mixture through Spark Plasma Sintering / C. Salvo [et al.] // Materials. 2021. No. 14. P. 2217.
4. Synthesis of MAX Phases in the Zr-Ti-Al-C System / B. Tunca [et al.] // Inorg. Chem. 2017. No. 56. P. 3489–3498.
5. Synthesis of new M-layer solid-solution 312 MAX phases ( $Ta_{1-x}Ti_x$ ) $_3AlC_2$  ( $x = 0, 0,4, 0,62, 0,75, 0,91$  or  $0,95$ ), and their corresponding MXenes / T. P. Rigby Maxwell [et al.] // RSC Adv. 2021. No. 11. P. 3110.

## References

1. Bazhin P. M., Stelmakh L. S., Stolín A. M. Vliyanie stepeni deformacii na formirovanie MAH-fazy v materialah na osnove Ti-Al-C pri SVS-ekstruzii [Influence of the degree of deformation on the formation of the MAX phase in materials based on Ti-Al-C during SHS extrusion]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2019, Vol. 55, No. 3, pp. 330–335. (In Russ.).
2. Galvin T., Hyatt N. C., Rainforth W. M., Reaney I. M., Shepherd D. Molten salt synthesis of MAX phases in the Ti-Al-C system. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, No. 38 (14), pp. 4585–4589.
3. Salvo C., Chicardi E., Poyato R., García-Garrido C., Jiménez J.A., López-Pernía C., Tobosque P., Mangalaraja R. V. Synthesis and Characterization of a Nearly Single Bulk  $Ti_2AlN$  MAX Phase Obtained from Ti/AlN Powder Mixture through Spark Plasma Sintering. *Materials*, 2021, No. 14, pp. 2217.
4. Tunca B., Lapauw T., Karakulina O.M., Batuk M., Cabioc'h T., Hadermann, Delville R., Lambrinou K., Vleugels J. Synthesis of MAX Phases in the Zr-Ti-Al-C System. *Inorganic Chemistry*, 2017, No. 56, pp. 3489–3498.
5. Rigby Maxwell T. P., Natu V., Sokol M., Kelly D. J., Hopkinson D. G., Zou Y., Bird J. R.T., Evitts L. J., Smith M., Race C. P., Frankel P., Haigh S. J., Barsoum M. W. Synthesis of new M-layer solid-solution 312 MAX phases ( $Ta_{1-x}Ti_x$ ) $_3AlC_2$  ( $x = 0, 0,4, 0,62, 0,75, 0,91$  or  $0,95$ ), and their corresponding MXenes. *RSC Advances*, 2021, No. 11, pp. 3110.

## Информация об авторах

**М. С. Гурин** — аспирант;

**Д. С. Штарев** — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;

**А. В. Сюй** — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;

**О. О. Шичалин** — кандидат химических наук, заведующий лабораторией;

**Г. И. Целиков** — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;

**В. В. Криштоп** — доктор физико-математических наук, профессор.

## Information about the authors

**M. S. Gurin** — Graduate Student;

**D. S. Shtarev** — Dr. Sc. (Physics), Leading Researcher;

**A. V. Syuy** — PhD (Physics), Leading Researcher;

**O. O. Shichalin** — PhD (Chemistry), Head of laboratory;

**G. I. Tselikov** — PhD (Physics), Leading Researcher;

**V. V. Krishtop** — Dr. Sc. (Physics), Professor.

Статья поступила в редакцию 18.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.

The article was submitted 18.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья  
УДК 541.35  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.018

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}$ (1 %)

**Дина Валерьевна Дейнеко<sup>1</sup>, Андрей Андреевич Васин<sup>2</sup>, Сергей Михайлович Аксенов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

<sup>1,3</sup>Лаборатория арктической минералогии и материаловедения Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Центр наноматериаловедения Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

<sup>1</sup>deynekomsu@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9422-1925>

<sup>2</sup>andrey-htt@yandex.ru

<sup>3</sup>aks.crys@gmail.com

### Аннотация

Твердые растворы фосфато-ванадатов  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}$  (1 %) со структурой  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , активированные европием, были синтезированы стандартным твердофазным методом. Показано, что образуется непрерывный ряд твердых растворов при замещении  $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{V}^{5+}$ , при этом исследование методом генерации второй гармоники показало, что в ряду наблюдается симметричная негомогенность. При изучении люминесцентных свойств были найдены стандартные переходы катиона европия с доминирующим электродипольным переходом  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Самую интенсивную эмиссию демонстрировали составы с центросимметричным строением.

### Ключевые слова:

фосфаты, люминофоры, твердые растворы, смешанные оксосоли, фотолюминесценция

### Благодарности:

статья выполнена при поддержке РФФ (проект 19-77-10013-П) и Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ имени М.В. Ломоносова «Будущее планеты и глобальные экологические изменения». Стипендия Президента РФ СП-859.2021.1.

### Для цитирования:

Дейнеко, Д. В. Новые данные об особенностях локальной структуры твердого раствора  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}$  (1 %) / Д. В. Дейнеко, А. А. Васин, С. М. Аксенов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 102–107. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.018.

Original article

## NEW DATA ON LOCAL STRUCTURE FEATURES OF THE SOLID SOLUTION

### $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}$ (1 %)

**Dina V. Deyneko<sup>1,2</sup>, Andrey A. Vasin<sup>2</sup>, Sergey M. Aksenov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>1,3</sup> Laboratory of Arctic mineralogy and material sciences of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

<sup>3</sup> Centre for Nanomaterials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

<sup>2</sup> Institute of Solid State Chemistry, Ekaterinburg, Russia

<sup>1</sup>deynekomsu@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9422-1925>

<sup>2</sup>andrey-htt@yandex.ru

<sup>3</sup>aks.crys@gmail.com

### Abstract

Solid solutions of phosphate-vanadates  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}$  (1 %) with the structure  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  activated by europium were synthesized by the standard solid-phase method. It is shown that a continuous series of solid solutions is formed upon substitution  $\text{P}^{5+} \rightarrow \text{V}^{5+}$ . At the same time, the study by the second harmonic generation method showed that a symmetry inhomogeneity is observed in the series. When studying the luminescent properties, standard transitions of the europium cation with the dominant electric dipole transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  were found. The most intense emission was demonstrated by compositions with a centrosymmetric structure.

### Keywords:

phosphates, phosphors, solid solutions, mixed oxysalts, photoluminescence

#### Acknowledgments:

the article was supported from Russian Science Foundation (project 19-77-10013-P) and Development program of the Interdisciplinary Scientific and Educational School of Moscow State University "The future of the planet and global environmental changes". Scholarship of the President of the Russian Federation SP-859.2021.1

#### For citation:

Deyneko, D. A. New data on local structure features of the solid solution  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}(1\%)$  / D. A. Deyneko, A. A. Vasin, S. M. Aksenov // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 102–107. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.018.

#### Введение

Фосфат кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  принадлежит к структурному семейству витлокит, проявляющему сегнетоэлектрические свойства. Соединения на основе  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  представляют большой интерес благодаря необычайно широкому диапазону свойств и потенциальных применений. Помимо сегнетоэлектрических свойств, семейство витлокита характеризуется наличием нелинейно-оптических свойств и ионной проводимости по кальцию. Витлокитоподобные соединения, имеющие в своем составе РЗЭ, демонстрируют также люминесцентные свойства. Структура обладает высокой толерантностью к катионным и анионным замещениям, что открывает перспективы направленного синтеза соединений с заданными диэлектрическими и люминесцентными свойствами. В литературе имеется много сведений о синтезе отдельных соединений на основе фосфата и изоструктурного ванадата кальция и описание полученных свойств, однако не хватает системного подхода и упорядоченности в поиске подходящих заместителей. Особенно мало изучены анионные замещения в витлокитоподобных соединениях. При этом данные о подобных замещениях позволили бы больше узнать о пределах устойчивости структуры и установить корреляции строение-свойства.

#### Результаты исследований

Твердые растворы  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$  и  $1,0$ ) синтезировали твердофазным методом из стехиометрических количеств гидрофосфата и карбоната кальция, оксидов ванадия и РЗЭ. Прекурсоры смешивали и гомогенизировали перетиранием в агатовой ступке с ацетоном. Затем смесь прекурсоров помещали в алундовые тигли и проводили четыре стадии обжига при температуре:  $350\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 8 ч,  $700\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 ч,  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 и затем 48 ч. Между стадиями обжига образцы также гомогенизировали перетиранием в агатовой ступке с ацетоном.

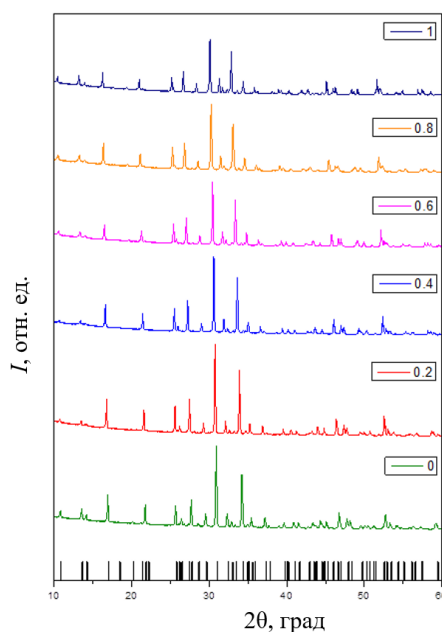
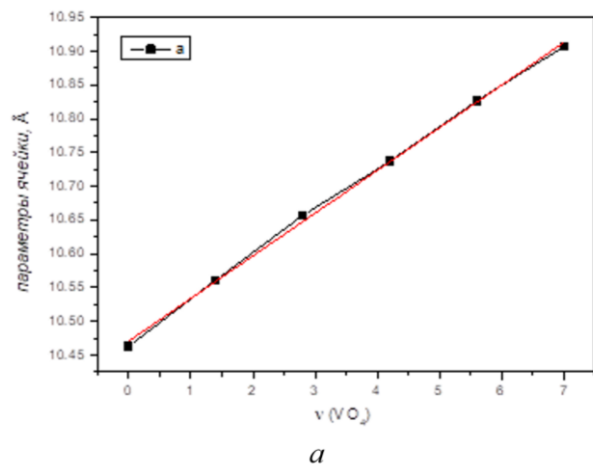


Рис. 1. Рентгенограмма образцов серии  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$  и  $1,0$ ), внизу — штрих-диаграмма для  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  из базы данных ICDD PDF-2 48-247



По данным рентгенофазового анализа, при замещении группы  $\text{PO}_4^{3-}$  на  $\text{VO}_4^{3-}$  образуется непрерывный ряд твердых растворов (рис. 1). Все рефлексы на рентгенограммах соответствуют фазе витлокита (ICDD PDF-2 48-247), примесных фаз в образцах не обнаружено. При изменении состава твердого раствора наблюдается плавное смещение рефлексов на рентгенограмме.



На рис. 2 представлены зависимости параметров элементарной ячейки  $a$ ,  $c$  и объема  $V$  от содержания ванадия. Монотонное увеличение всех трех параметров связано с замещением фосфора в структуре  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  на более крупный атом ванадия.

Методом ИК-спектроскопии в исследуемых образцах проведен качественный анализ функциональных групп (рис. 3). На спектрах присутствуют характерные полосы колебаний анионов  $\text{VO}_4^{3-}$  (широкая полоса в районе  $650\text{--}850\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{PO}_4^{3-}$  (около  $550, 600$  и  $925\text{--}1125\text{ см}^{-1}$ ). По мере замещения наблюдается плавное вырождение полос  $\text{PO}_4^{3-}$ -группы с возрастающей интенсивностью  $\text{VO}_4^{3-}$ -группы.

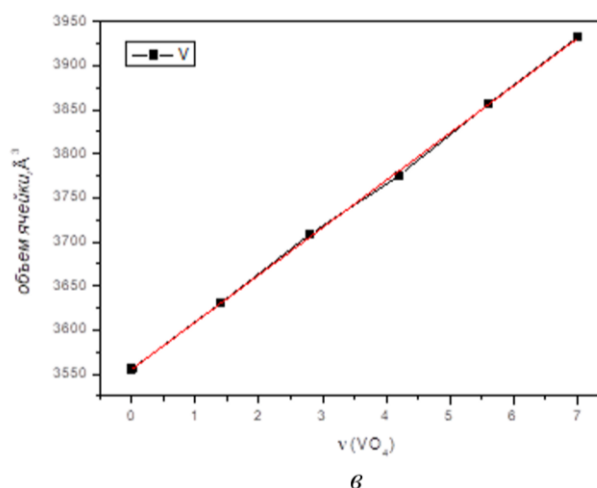
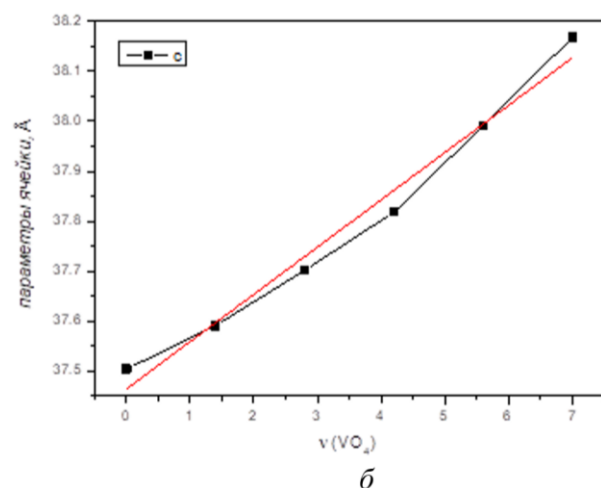


Рис. 2. Зависимость параметров элементарной ячейки в твердом растворе  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}$   $a$  (а),  $c$  (б),  $V$  (в)

Составы  $\text{Ca}_9\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}$  имеют структуру  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [1], которая при больших концентрациях ванадия переходит в  $\beta\text{-Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ , для которых характерно наличие пяти катионных позиций. Позиции М1, М2, М3 и М5 заполнены ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и координируются 7, 8, 8 и 6 ионами кислорода соответственно. Позиция М4 заполнена наполовину и координирована тремя ионами  $\text{O}^{2-}$ . Спектры фотолюминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  представлены на рис. 4. На спектрах присутствуют характерные для иона  $\text{Eu}^{3+}$  пики, соответствующие переходам возбужденного состояния  $^5\text{D}_0$  в основное состояние  $^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ):  $^7\text{F}_0$  (пик 579 нм),  $^7\text{F}_1$  (3 штарковских компоненты: 586, 592 и 597 нм),  $^7\text{F}_2$  (3 штарковские компоненты: 613, 617 и 622 нм),  $^7\text{F}_3$  (пик 652 нм),  $^7\text{F}_4$  (четыре компоненты: 685, 699, 702 и 706 нм).

Интегральная интенсивность люминесценции при замещении фосфата на ванадат возрастает, достигая максимального значения для образца  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{4,2}(\text{VO}_4)_{2,8}:\text{Eu}^{3+}$ , а затем при увеличении концентрации ванадия снижается (табл.). Отношение  $I_{R/O} = I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ , где  $I$  — это интегральная интенсивность пиков люминесценции, принято называть параметром асимметрии R/O.

Его значения для всех образцов приведены в таблице. Высокие значения этого отношения указывают на то, что локальное окружение катионов  $\text{Eu}^{3+}$  является нецентросимметричным. Кроме того, многократное расщепление перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  и высокая интенсивность перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  также обусловлены низкой симметрией кислородного окружения катионов  $\text{Eu}^{3+}$ .

Значение интегральной интенсивности люминесценции и параметра асимметрии для образцов серии  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$

$x$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$I_{\text{int}}$	48,36	50,47	60,50	38,63	47,01	31,18
$I_{\text{R/O}}$	3,42	6,81	8,69	9,39	10,1	9,5

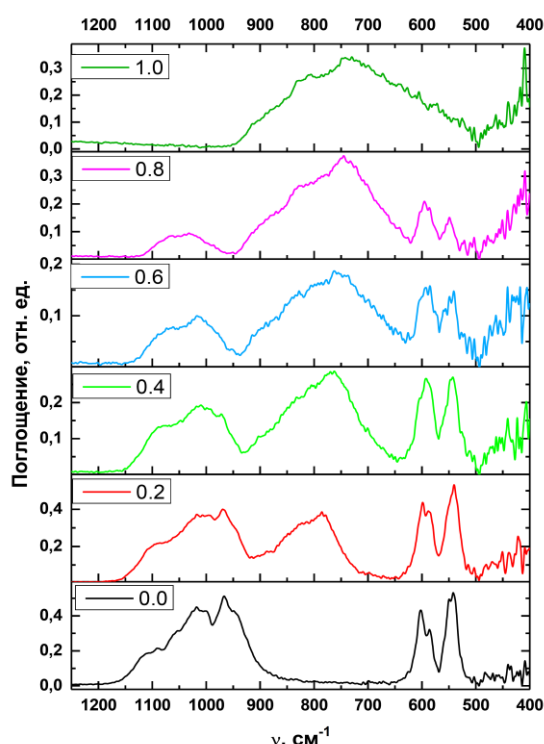


Рис. 3. ИК-спектры образцов серии  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$

Составы  $\text{Ca}_9\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{(1-x)}$  имеют структуру  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [1], которая при больших концентрациях ванадия переходит в  $\beta\text{-Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ , для которых характерно наличие пяти катионных позиций. Позиции М1, М2, М3 и М5 заполнены ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и координируются 7, 8, 8 и 6 ионами кислорода соответственно. Позиция М4 заполнена наполовину и координирована тремя ионами  $\text{O}^{2-}$ . Спектры фотолюминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  представлены на рис. 4. На спектрах присутствуют характерные для иона  $\text{Eu}^{3+}$  пики, соответствующие переходам возбужденного состояния  ${}^5\text{D}_0$  в основное состояние  ${}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ):  ${}^7\text{F}_0$  (пик 579 нм),  ${}^7\text{F}_1$  (3 штарковских компоненты: 586, 592 и 597 нм),  ${}^7\text{F}_2$  (3 штарковские компоненты: 613, 617 и 622 нм),  ${}^7\text{F}_3$  (пик 652 нм),  ${}^7\text{F}_4$  (четыре компоненты: 685, 699, 702 и 706 нм).

Интегральная интенсивность люминесценции при замещении фосфата на ванадат возрастает, достигая максимального значения для образца  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{4,2}(\text{VO}_4)_{2,8}:\text{Eu}^{3+}$ , а затем снижается при увеличении концентрации ванадия (табл.). Отношение  $I_{\text{R/O}} = I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$ , где  $I$  — это интегральная интенсивность пиков люминесценции, принято называть параметром асимметрии R/O. Его значения для всех образцов приведены в таблице. Высокие значения этого отношения указывают на то, что локальное окружение катионов  $\text{Eu}^{3+}$  является нецентросимметричным. Кроме того,

многократное расщепление перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  и высокая интенсивность перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  также обусловлены низкой симметрией кислородного окружения катионов  $\text{Eu}^{3+}$ .

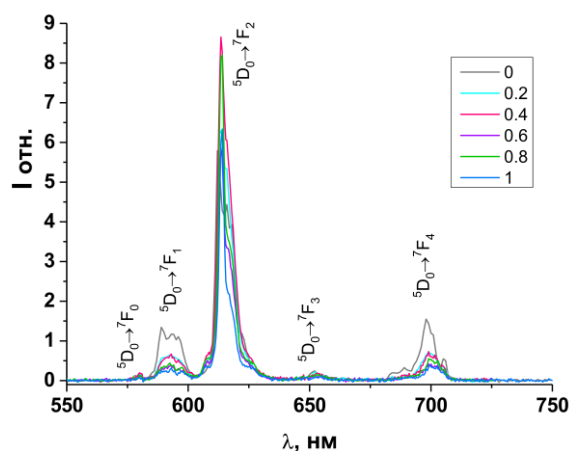


Рис. 4. Спектры излучения фотолюминесценции  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$  и  $1,0$ )

Тестирование методом генерации второй гармоники показало заметное изменение интенсивности сигнала ГВГ для смешанных фосфато-ванадатов и позволило установить существование centrosymmetric фазы со структурой  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  в твердых растворах при  $0,2 \leq x \leq 0,4$  (рис. 5). Таким образом, в исследованном твердом растворе наблюдается симметричная негомогенность, найденная нами ранее [2] в некоторых других твердых растворах на основе  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

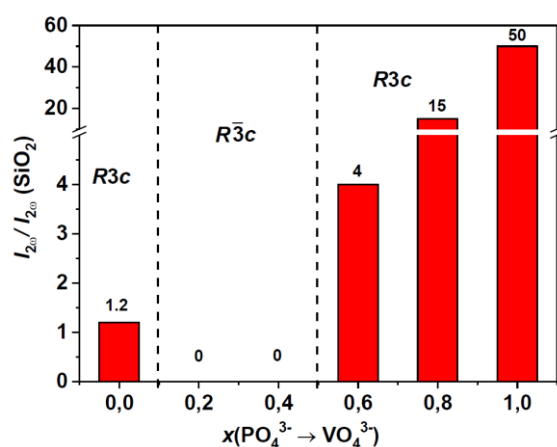


Рис. 5. Значения интенсивности сигнала ГВГ для  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$

## Выводы

Были изучены замещения в анионной части фосфатов кальция. Подтверждено образование однофазных целевых соединений в результате синтеза. Рассчитанные параметры элементарной ячейки в пределах каждой серии образцов линейно зависят от степени анионного замещения в структуре, что подтверждает образование твердых растворов во всем диапазоне. Анализ данных сигнала ГВГ показывает, что при замещении  $[\text{PO}_4]^{3-}$  на  $[\text{VO}_4]^{3-}$  происходит немонокотное изменение, свидетельствующее об области структурного разупорядочения. Искажение ванадий-кислородных полиэдров показано также методами колебательной спектроскопии и играет существенную роль в изменении физико-химических характеристик вещества. Таким образом, очевидно следующее: в кристаллической структуре имеет место искажение тетраэдров  $\text{VO}_4^{3-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ , что вызывает изменение

локального окружения  $\text{Eu}^{3+}$ . Последнее, вероятно, и способствует увеличению интенсивности люминесценции. Более высокая общая симметрия системы оказывает решающее воздействие на люминесцентные свойства образцов. Наилучший результат в соответствующей серии показал  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_{4,2}(\text{VO}_4)_{2,8}:\text{Eu}^{3+}$ , в то же время локальная симметрия центров эмиссии остается низкой, что подтверждается расчетом параметра асимметрии R/O.

#### Список источников

1. Red-emitting phosphor series:  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0 - 1$ ) with improved luminescence thermal stability by anionic polyhedron substitution / Z. Z. Zhang [et al.] // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. Vol. 30. P. 8838–8846. doi:10.1007/s10854-019-01210-6.
2. Symmetry Inhomogeneity of  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  Phosphor Determined by Second-Harmonic Generation and Dielectric and Photoluminescence Spectroscopy / D. V. Deyneko [et al.] // Cryst. Growth Des. 2020. acs.cgd.0c00637, doi:10.1021/acs.cgd.0c00637.

#### References

1. Zhang Z. Z., Zhang F., Li G. Q., Zhang J., Zhang W. F. Red-emitting phosphor series:  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_{7(1-x)}(\text{VO}_4)_{7x}:\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0 - 1$ ) with improved luminescence thermal stability by anionic polyhedron substitution. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, Vol. 30, pp. 8838–8846, doi:10.1007/s10854-019-01210-6.
2. Deyneko D. V., Aksenov S.M., Nikiforov I., Stefanovich S. Y., Lazoryak B. I. Symmetry Inhomogeneity of  $\text{Ca}_{9-x}\text{Zn}_x\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$  Phosphor Determined by Second-Harmonic Generation and Dielectric and Photoluminescence Spectroscopy. Crystal Growth and Design, 2020, acs.cgd.0c00637, doi:10.1021/acs.cgd.0c00637.

#### Информация об авторах

**Д. В. Дейнеко** — кандидат химических наук, доцент;

**А. А. Васин** — научный сотрудник;

**С. М. Аксенов** — кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией.

#### Information about the authors

**D. V. Deyneko** — PhD (Chemistry), Associated Professor;

**A. A. Vasin** — Researcher;

**S. M. Aksenov** — PhD (Geology), Head of Laboratory.

Статья поступила в редакцию 24.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 24.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья  
УДК 546.05  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.019

## СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КУБИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$ И $HfO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$

*Екатерина Владимировна Дементьева<sup>1</sup>, Азалия Айдаровна Шакирова<sup>2</sup>,  
Екатерина Андреевна Силантьева<sup>3</sup>, Петр Александрович Дементьев<sup>4</sup>,  
Татьяна Борисовна Попова<sup>5</sup>, Борис Евгеньевич Бураков<sup>6</sup>, Мария Владимировна Заморянская<sup>7</sup>*

<sup>1-7</sup>Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>1</sup>dementeva@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4473-6584>

<sup>2</sup>azaliya.s@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9824-1045>

<sup>6</sup>burakov@peterlink.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4765-3100>

<sup>7</sup>zam@mail.ioffe.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1859-2721>

### Аннотация

В работе синтезированы образцы керамики  $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$  и  $HfO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$ . Были проведены катодолуминесцентные исследования. Показано, что при выбранных режимах синтеза керамика  $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$  стабилизируется в кубической фазе и она монофазна. Керамика  $HfO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$  стабилизируется в кубической фазе с небольшими включениями минорной тетрагональной фазы. В образце  $HfO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$  также наблюдается неоднородное распределение точечных дефектов, ассоциированных с дефицитом кислорода.

### Ключевые слова:

кубический диоксид циркония, кубический диоксид гафния, катодолуминесценция

### Благодарности:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00465.

### Для цитирования:

Синтез и люминесцентные свойства кубической керамики  $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$  и  $HfO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$  / Е. В. Дементьева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 108–111. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.019.

Original article

## SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$ AND $HfO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$ CUBIC CERAMICS

*Ekaterina V. Dementeva<sup>1</sup>, Azalia A. Shakirova<sup>2</sup>, Ekaterina A. Silanteva<sup>3</sup>, Petr A. Dementev<sup>4</sup>,  
Tatiana B. Popova<sup>5</sup>, Boris E. Burakov<sup>6</sup>, Maria V. Zamoryanskaya<sup>7</sup>*

<sup>1-7</sup>Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia

<sup>1</sup>dementeva@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4473-6584>

<sup>2</sup>azaliya.s@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9824-1045>

<sup>6</sup>burakov@peterlink.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4765-3100>

<sup>7</sup>zam@mail.ioffe.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1859-2721>

### Abstract

In this work samples of  $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$  and  $HfO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$  ceramics are synthesized. Cathodoluminescent studies were carried out. It is shown that, under the chosen synthesis regimes, the  $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$  ceramic is stabilized in the cubic phase and is single-phase. The  $HfO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$  ceramic is also stabilized in the cubic phase with small amount of inclusions of the tetragonal phase. Also, in the  $HfO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$  sample, an inhomogeneous distribution of point defects associated with oxygen deficiency is observed.

### Keywords:

YSZ, YSH, cathodoluminescence

### Acknowledgments:

The study was supported by the Russian Science Foundation grant No 23-23-00465, <https://rscf.ru/project/23-23-00465>.

### For citation:

Synthesis and luminescent properties of  $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$  and  $HfO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$  cubic ceramics / E. V. Dementeva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 108–111. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.019.

## Введение

Важной задачей является разработка радиационно стойких термолюминесцентных дозиметров, позволяющих измерять высокие дозы. Одним из возможных материалов для создания радиационно- и химически стойких дозиметров является диоксид циркония, активированный редкоземельными ионами [1].

Несмотря на многолетние исследования этого материала, интерес к нему до сих пор высок. Это связано с возможностью широких изменений оптических, структурных, термодинамических и электрофизических свойств в зависимости от типа и доли легирующих примесей. Так, добавление 8–20 % ат. трехвалентных ионов приводит к стабилизации кубической фазы диоксида циркония при комнатной температуре. Эта фаза представляет отдельный интерес в связи с потенциальной возможностью формирования на ее основе прозрачной керамики.

При облучении оксидных материалов альфа-частицами возникают нейтроны, однако диоксид циркония прозрачен для нейтронов и, соответственно, часть энергии не поглощается материалом. В связи с этим еще одной возможностью модификации диоксида циркония является добавление родственного материала — диоксида гафния. Последний, кроме высокой радиационной и термической стойкости, является перспективным high-k-диэлектриком, демонстрируя высокий потенциал по локализации и удержанию зарядов. Гафний имеет пять стабильных изотопов ( $^{176}\text{Hf}$ ,  $^{177}\text{Hf}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{179}\text{Hf}$ ,  $^{180}\text{Hf}$ ) и хорошо поглощает нейтроны. Его добавление позволяет расширить применимость данного материала в дозиметрии и увеличить долю поглощенной энергии [2].

## Синтез образцов и методы исследования

Синтезированы образцы керамики на основе кубических стабилизированных иттрием оксидов циркония и гафния. Содержание иттрия и европия было фиксированным и составляло 9 % ат., так как такая концентрация трехвалентных элементов гарантированно стабилизирует оксиды циркония и гафния в кубической фазе [3]. Для синтеза исходной шихты был выбран метод соосаждения из общего раствора как наиболее перспективный, экономически целесообразный и приемлемый для промышленной реализации. Шихту измельчали и прессовали в таблетки диаметром 8 мм под давлением 10 МПа. Полученные таблетки спекали на воздухе при температуре 1500 °С в течение 3 ч.

Элементный состав исследуемых образцов был получен методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Исследование состава проводилось на электронно-зондовом микроанализаторе САМЕВАХ, оснащенный четырьмя рентгеновскими спектрометрами, при следующих параметрах электронного пучка: энергия  $U$  — 20 кэВ, поглощенный ток  $I$  — 15 нА, диаметр пучка  $d$  — 2 мкм. Для анализа была выбрана аналитическая линия  $L\alpha$  для всех элементов. В качестве эталонов были выбраны металлический цирконий (для Zr), металлический гафний (для Hf), соединения  $Y_3Al_5O_{12}$  (для Y) и  $EuPO_4$  (для Eu). Содержание кислорода было рассчитано по стехиометрии. Элементный состав измерялся в нескольких (не менее 5) случайно выбранных областях образца и затем усреднялся. Люминесцентные свойства концентрационной серии образцов исследовали методом катодолюминесценции (КЛ) на той же установке САМЕВАХ, дополнительно оборудованной спектрометром оптического диапазона. Спектры КЛ полос были получены при энергии электронного пучка  $U$  — 15 кэВ, поглощенном токе  $I$  — 80 нА и диаметре пучка  $d$  — 5 мкм. Спектры КЛ образцов были получены при одинаковых условиях в диапазоне длин волн  $\lambda$  300–750 нм. КЛ изображения образцов были получены при следующих условиях:  $U$  — 15 кэВ,  $I$  — 100 нА,  $d$  — 200 мкм.

## Результаты исследований

Для всех образцов были получены изображения в оптическом микроскопе и КЛ (рис. 1). На оптических изображениях всех образцов (не приведены в статье) наблюдается контраст, связанный с топографией поверхности. Темные области на КЛ изображениях совпадают с контрастом на оптических изображениях, что говорит о том, что контраст первых связан с топографией поверхности образцов. Было проведено исследование состава методом РСМА, показано, что контраст не связан с флуктуациями состава в пределах точности метода.

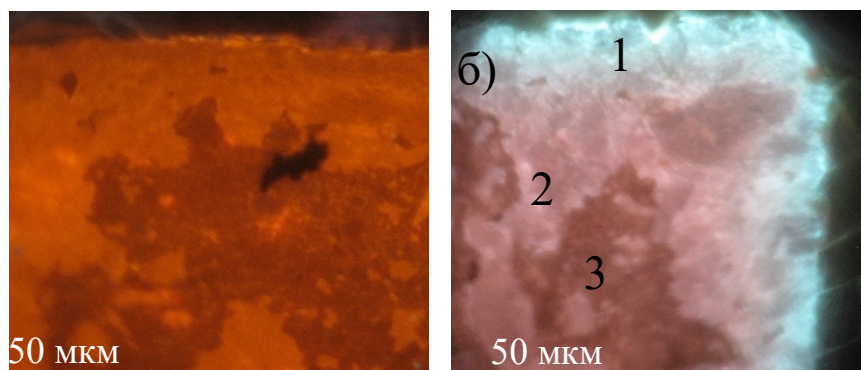


Рис. 1. Катодолюминесцентные изображения образцов  $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$  (а) и  $HfO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$  (б)

В обоих образцах были получены спектры катодолюминесценции (рис. 2). Они в различных областях образца  $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$  отличаются только интенсивностью, что тоже может быть связано с неровностью поверхности. В спектре наблюдаются полосы, связанные с переходами  $^5D_1-^7F_1$  и  $^5D_0-^7F_{0,1,2,3,4}$   $Eu^{3+}$ . Форма спектра соответствует соотношению полос в кубическом оксиде циркония [4]. В образце  $HfO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$  наблюдаются как узкие пики, связанные с люминесценцией  $Eu^{3+}$ , так и широкая полоса в синем спектральном диапазоне, связанная с люминесценцией собственных дефектов. Эта полоса ассоциирована с вакансиями кислорода в основной матрице. Тот факт, что интенсивность данной полосы наиболее велика по краю образца, позволяет предположить, что в процессе отжига наблюдался дефицит кислорода. Спектр  $Eu^{3+}$  в областях 2 и 3 соответствует спектру европия в кубическом диоксиде гафния. Также видно, что в спектре области 1 меняется соотношение интенсивностей переходов  $^5D_0-^7F_0$ , и  $^5D_0-^7F_1$ , что, по литературным данным, скорее всего, связано с примесью тетрагональной фазы в области 1 [5].

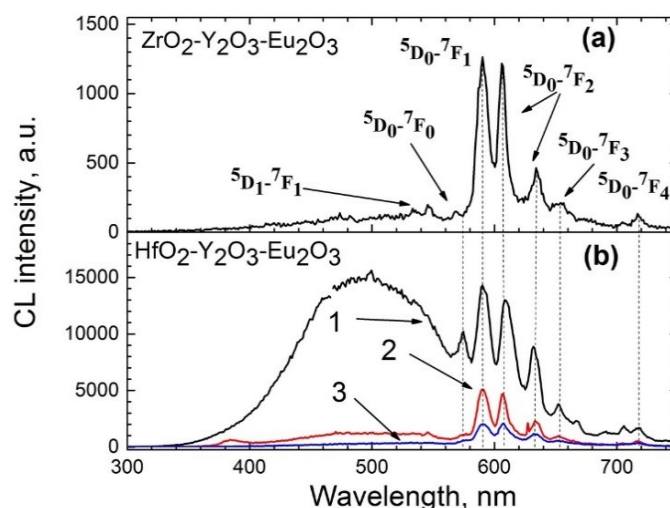


Рис. 2. Катодолюминесцентные спектры образцов: а —  $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ ; б —  $HfO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$  (спектры получены в областях, указанных на рис. 1)

## Выводы

Был проведен синтез керамики  $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$  и  $HfO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$  методом соосаждения из водного раствора с последующим спеканием. Показано, что керамика  $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$  монофазна, однородна по элементному составу и люминесцентным свойствам, а керамика  $HfO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$  имеет примесь минорной тетрагональной фазы и неоднородную люминесценцию. Неоднородность люминесценции связана с неравномерным распределением вакансий кислорода в кубической фазе.

### Список источников

1. “Oxygen quenching” in Eu-based thermographic phosphors: Mechanism and potential application in oxygen/pressure sensing / L. Yang [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018. Vol. 254. P. 578–587.
2. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ - $HfO_2$  system / V. G. Sevastyanov [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. 2015. Vol. 153. P. 78–87.
3. Tailoring the initial characterization of fully stabilized  $HfO_2$  with  $Y_2O_3/Ta_2O_5$  / J. Yuan [et al.] // *J. Alloy. Compd.* 2021. Vol. 867. P. 159113.
4. Properties of  $Eu^{3+}$ -doped zirconia ceramics synthesized under spherical shock waves and vacuum annealing / E. V. Ivanova [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 808. P. 151778.
5. Phase composition and photoluminescence correlations in nanocrystalline  $ZrO_2:Eu^{3+}$  phosphors synthesized under hydrothermal conditions / A. N. Bugrov [et al.] // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. Vol. 9 (3). P. 378–388.

### References

1. Yang L., Peng D., Shan X., Guo F., Liu Y., Zhao X., Xiao P. “Oxygen quenching” in Eu-based thermographic phosphors: Mechanism and potential application in oxygen/pressure sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, Vol. 254, pp. 578–587.
2. Sevastyanov V. G., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N. T. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ - $HfO_2$  system. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, Vol. 153, pp. 78–87.
3. Yuan J., Zhou X., Dong S., Jiang J., Deng L., Song W., Dingwell D. B., Cao X. Tailoring the initial characterization of fully stabilized  $HfO_2$  with  $Y_2O_3/Ta_2O_5$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, Vol. 867, pp. 159113.
4. Ivanova E. V., Kravets V. A., Orekhova K. N., Gusev G. A., Popova T. B., Yagovkina M. A., Bogdanova O. G., Burakov B. E., Zamoryanskaya M. V. Properties of  $Eu^{3+}$ -doped zirconia ceramics synthesized under spherical shock waves and vacuum annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, Vol. 808, pp. 151778.
5. Bugrov A. N., Smyslov R. Yu., Zavialova A. Yu., Kirilenko D. A., Pankin D. V. Phase composition and photoluminescence correlations in nanocrystalline  $ZrO_2:Eu^{3+}$  phosphors synthesized under hydrothermal conditions. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2018, Vol. 9 (3), pp. 378–388.

### Информация об авторах

**Е. В. Дементьева** — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;  
**А. А. Шакирова** — инженер;  
**Е. А. Силантьева** — аспирант, младший научный сотрудник;  
**П. А. Дементьев** — научный сотрудник;  
**Т. Б. Попова** — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;  
**Б. Е. Бураков** — доктор геологических наук, ведущий научный сотрудник;  
**М. В. Заморянская** — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник.

### Information about the authors

**E. V. Dementeva** — PhD (Physics), Senior Researcher;  
**A. A. Shakirova** — Engineer;  
**E. A. Silanteva** — Graduate Student, Junior Researcher;  
**P. A. Dementev** — Researcher;  
**T. B. Popova** — PhD (Physics), Senior Researcher;  
**B. E. Burakov** — Dr. Sc. (Geology), Leading Researcher;  
**M. V. Zamoryanskaya** — Dr. Sc. (Physics), Main Researcher.

Статья поступила в редакцию 07.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.  
The article was submitted 07.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.



Обзорная статья  
УДК 536.63  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.020

## СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ АПАТИТОВ $Pb_{10-x}R(M)_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ ( $R = La-Ho$ ; $M — Bi$ )

**Любовь Тимофеевна Денисова**

*Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия*  
denisjva@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5593-5159>

### Аннотация

Приведены данные о структуре и термодинамических свойствах апатитоподобных ванадато-германатов свинца, замещенных ионами редкоземельных элементов или висмута. Показано, что с увеличением ионного радиуса происходит немонотонное изменение параметров элементарной ячейки. Установлено, что на температурных зависимостях молярной теплоемкости экстремумов не наблюдается и она может быть описана уравнениями Майера — Келли и Праусница, Рида, Шервуда.

### Ключевые слова:

апатиты, твердофазный синтез, кристаллическая структура, теплоемкость, термодинамические свойства

### Для цитирования:

Денисова, Л. Т. Синтез, кристаллическая структура и термодинамические свойства замещенных апатитов  $Pb_{10-x}R(M)_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  ( $R = La-Ho$ ;  $M — Bi$ ) / Л. Т. Денисова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 112–116. doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.3.020.

Original article

## SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SUBSTITUTED APATITES $Pb_{10-x}R(M)_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ ( $R = La-Ho$ ; $M — Bi$ )

**Lyubov T. Denisova**

*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russian Federation*  
denisjva@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5593-5159>

### Abstract

The paper presents data on the structure and thermodynamic properties of apatite-like lead vanadate-germanates substituted with ions of rare earth elements or bismuth. It is shown that with an increase in the ionic radius, a non-monotonic change in the parameters of the unit cell occurs. It is established that the temperature dependence of the molar heat capacity of the extremes on is observed and can be described by the equations of Mayer — Kelly and Prausnitz, Reed, Sherwood.

### Keywords:

Apatites, solid-phase synthesis, crystal structure, heat capacity, thermodynamic properties

### For citation:

Denisova, L. T. Synthesis, crystal structure and thermodynamic properties of substituted apatites  $Pb_{10-x}R(M)_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  ( $R = La-Ho$ ;  $M — Bi$ ) / L. T. Denisova // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 112–116. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.020.

### Введение

Задачей химического материаловедения на современном этапе является получение новых оксидных соединений с определенными физико-химическими и эксплуатационными свойствами. В качестве таковых могут быть использованы сложные оксидные соединения со структурой апатита. Внимание исследователей и практиков к подобным соединениям связано с возможностями применения их в акустооптических устройствах, в качестве катализаторов, лазеров, в медицине, при охране окружающей среды, для иммобилизации радиоактивных отходов и др. [1–3]. Отличительной способностью таких соединений является способность к замещению их структурных единиц другими ионами без существенного искажения структуры [4], что дает возможность получать материалы с новыми функциональными свойствами. Так, например, замещение свинца в апатите  $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$  на редкоземельные элементы или висмут позволяет получить соединения  $Pb_{10-x}R_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  ( $x = 0-3$ ) и  $Pb_{10-x}Bi_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  ( $x = 0-4$ ) со структурой типа апатита [5, 6]. Несмотря на внимание к таким соединениям, многие их свойства исследованы недостаточно. Диаграммы состояния систем  $PbO-R_2O_3-GeO_2-V_2O_5$  и  $PbO-Bi_2O_3-GeO_2-V_2O_5$  полностью не построены.

© Денисова Л. Т., 2023

Для их компьютерного моделирования требуются надежные сведения о термодинамических свойствах всех соединений, образующихся в этих системах. Имеющихся данных для этого недостаточно, а известные сведения о термодинамических свойствах относятся в основном к другим соединениям со структурой апатита (фтор-, хлор- и гидроксипатитам) [7, 8].

Цель настоящей работы — обобщение полученных нами ранее и новых данных по кристаллической структуре и термодинамическим свойствам замещенных апатитов  $Pb_{10-x}R(M)_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  ( $R = La-Ho$ ;  $M = Bi$ ).

### Материалы и методы исследований

Все исследованные в работе соединения  $Pb_{10-x}R_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  (для редкоземельных элементов значения  $x$  равны: La (Pr, Nd) = 0, 1, 2, 3; Sm = 0,2; 0,5; 0,7; 1,0; Eu = 0,1; 0,2; 0,3; Gd (Tb, Dy, Ho) = 0,5; 1,0);  $Pb_{10-x}Bi_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  ( $x = 1, 2, 3, 4$ ) получены твердофазным методом из исходных оксидов. Для этого предварительно прокаленные оксиды перетирали в агатовой ступке, прессовали без связующего в таблетки и последовательно обжигали на воздухе при 773, 873 и 973 К по 10 ч. Время окончательного обжига при 1073 К подбирали экспериментально. Найдено, что оно увеличивается от 100 (для La) до 200 ч (для Tb, Dy, Ho). Подобное отмечено авторами работы [4], в которой установлено, что в кальцийсодержащих силикат-apatитах при переходе от La до Er протекание твердофазной реакции замедляется. С целью увеличения полноты твердофазной реакции через каждые 10 ч проводили перетирание образцов и снова их прессовали. Контроль фазового состава осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометры Bruker D8 ADVANCE и X'Pert Pro MPD PANalytical, Нидерланды,  $CuK_{\alpha}$ -излучение, уточнение кристаллической структуры соединений проведено методом Ритвельда в программе TOPAS 4.2 [9]). Регистрацию дифрактограмм выполняли при комнатной температуре высокоскоростным детектором PIXcel в угловом интервале  $2\theta = 10-100^\circ$  с шагом  $0,013^\circ$ . Время экспозиции на каждый шаг — 2 с. В качестве примера на рис. 1 показана дифрактограмма для  $Pb_{9,5}Ho_{0,5}(GeO_4)_{2,5}(VO_4)_{3,5}$ . Однофазные апатитоподобные соединения  $Pb_{10-x}R_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  для  $R = Eu - Ho$  со значением  $x \geq 1$  Получить не удалось (содержание не проиндексированной примеси около 1 %).

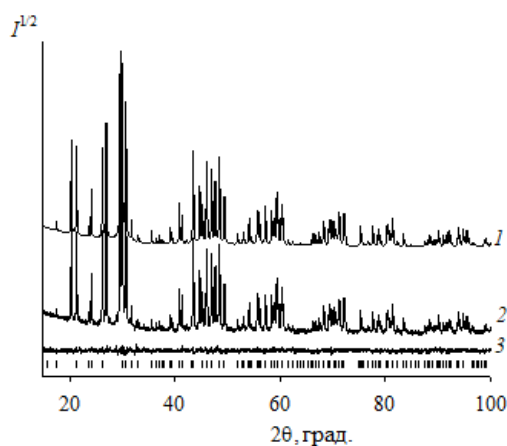


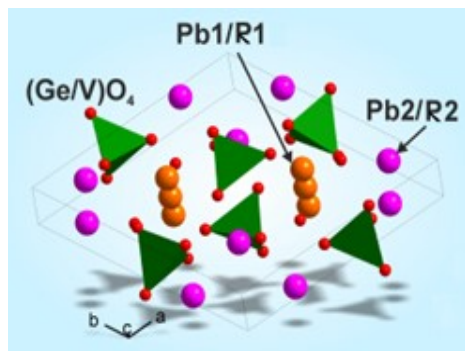
Рис. 1. Экспериментальный (1) и разностный (2) профили рентгенограммы  $Pb_{9,5}Ho_{0,5}(GeO_4)_{2,5}(VO_4)_{3,5}$  после уточнения методом Ритвельда. Штрихи указывают расчетные положения рефлексов

Для уточнения параметров элементарной ячейки для незамещенного апатита  $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$  методом Чохральского был выращен крупноблочный кристалл на платиновую затравку. Установлено, что полученные нами результаты ( $a = 10,0875$  (2) Å,  $c = 7,3927$  (1) Å,  $V = 651,49$  (2) Å<sup>3</sup>,  $d = 7,15$  г/см<sup>3</sup>,  $a/c = 1,365$ ) удовлетворительно согласуются с данными других авторов ( $a = 10,089$  Å,  $c = 7,393$  Å,  $d = 7,15$  г/см<sup>3</sup>,  $a/c = 1,365$  [1], ( $a = 10,099$  (3) Å,  $c = 7,400$  (2) Å,  $a/c = 1,365$  [10])).

Высокотемпературную теплоемкость полученных соединений измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (термоанализатор STA 449 C Jupiter, NETZSCH,

Германия) в платиновых тиглях с крышкой в атмосфере воздуха. Погрешность измерения  $C_p$  не превышала 2 %. Методика измерений аналогична описанной нами ранее [11]. Кривые ДТА снимали на этом же приборе, но только использовали разные специальные держатели.

## Результаты и обсуждение



**Рис. 2.** Кристаллическая структура  $Pb_{10-x}R(Bi)_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$

Для синтезированных соединений все рефлексы были проиндексированы гексагональной ячейкой (пр. гр.  $P6_3/m$ ) с параметрами, близкими к  $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ . Поэтому эта структура была взята в качестве стартовой модели уточнения. Известно, что в структуре свинецсодержащих апатитов имеются две структурно-неэквивалентные катионные позиции  $Pb1(4f)$  и  $Pb2(6h)$  [10, 12]. В обе независимые позиции ионов свинца ( $Pb1$  и  $Pb2$ ) были помещены ионы  $Pb/R(Bi)$  с фиксированными значениями заселенности позиций, согласно предполагаемой химической формуле (рис. 2).

Согласно [13], при замещении свинца лантаном в соединении  $Pb_8La_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$  атом  $La$  располагается в позиции  $Pb1$ , несмотря на то, что эффективный заряд  $La^{3+}$  больше, чем эффективный заряд  $Pb^{2+}$ . Подобное отмечено для  $Pr$  [14] и  $Eu$  [15]. Найдено, что при замещении свинца в апатите  $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$  атомами редкоземельных элементов ( $La$ - $Ho$ ) происходит немонотонное изменение  $a$ ,  $c$  и  $V$  (табл.). Данное явление можно объяснить как лантаноидным сжатием, так и тем, что в случае гетеровалентного замещения ион с большим зарядом входит в кристалл легче, чем ион с меньшим зарядом (правило полярности Гольдшмидта). Причем установлено, что практически во всех случаях наблюдается линейное изменение величины  $c/a$  со значением  $x$ . Имеется мнение, что подобная зависимость  $c/a = f(x)$  может указывать на возможность образования непрерывных твердых растворов.

Параметры элементарных ячеек  $Pb_{10-x}R_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  ( $x = 0,5, 1$ )

R	$a = b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Источник
$x = 0,5$				
Gd	10.09373	7.35697	649.13	Настоящая работа
Tb	10.09212	7.38073	651.021	Настоящая работа
Dy	10.091513	7.368800	649.890	Настоящая работа
Ho	10.09048	7.37279	650.107	Настоящая работа
$x = 1,0$				
La	10,0937	7,3850	651,6000	[16]
Pr	10,0917	7,3653	649,6000	[16]
Nd	10,0918	7,3535	648,5100	[16]
Sm	10,0922	7,3410	647,5300	[16]
Eu*	10,0923	7,3573	648,9400	Настоящая работа
Gd	10,0924	7,3785	650,8470	Настоящая работа
Tb	10,0929	7,3886	651,8200	[17]
Dy	10,0937	7,3720	650,3500	[17]
Ho	10,0917	7,3708	650,2000	[17]

\* Оценочные значения.

Особо можно выделить следующее. Если максимальное замещение свинца в апатитах  $Pb_{10-x}R_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  на  $La$ ,  $Pr$  и  $Nd$  возможно до  $x = 3$ , то в  $Pb_{10-x}Bi_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  замещение на висмут возможно и для  $x = 4$ . В этом случае образуется соединение  $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$  [18]. Оно имеет структуру типа апатита (пр. гр.  $P6_3/m$ ;  $a = 10,04987(11) \text{Å}$ ,  $c = 7,29076(9) \text{Å}$ ,  $V = 737,711(16) \text{Å}^3$ ). Устойчивость структуры апатита у этого соединения можно связать с наличием у иона висмута  $6s^2$ -пары электронов.

Молярную теплоемкость анализируемых соединений измеряли в интервале температур 320–1000 К. Практически все экспериментальные данные  $C_p = f(T)$  хорошо описываются [19] классическим уравнением Майера — Келли

$$C_p = a + bT - cT^{-2}. \quad (1)$$

Для  $R = Sm, Eu$  и висмута такие результаты лучше описываются уравнением Праусница, Рида, Шервуда [19]

$$C_p = a + bT + dT^2 + fT^3. \quad (2)$$

В указанном интервале температур значения  $C_p$  закономерно увеличиваются, а на зависимости  $C_p = f(T)$  нет экстремумов, что говорит о термической стабильности изученных апатитов.

### Список источников

1. Hydroxyl ions in acousto-optic  $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$  and  $Bi_2(MoO_4)_2$  single crystals / L. Kovács [et al.] // Phys. Status. Solid. 2005. Vol. 2, No. 1. P. 689–692.
2. Dardenne K., Vivien D., Huguenin D. Color of Mn(V)-Substituted Apatites  $A_{10}((B, Mn)O_4)_6F_2$ ,  $A = Ba, Sr, Ca$ ;  $B = P, V$  // J. Solid State Chemistry. 1999. Vol. 146. P. 464–472.
3. Pokhrel S. Hydroxyapatite: preparation, properties and its biomedical applications // Adv. Chem. Eng. Sci. 2018. Vol. 8. P. 225–240.
4. Азимов Ш. Ю., Исмаатов А. А., Федоров Н. Ф. Апатиты и их редкоземельные аналоги. Ташкент: ФАН, 1990. 116 с.
5. Высокотемпературная теплоемкость апатитов  $Pb_{10-x}Nd_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  ( $x = 0 - 3$ ) / Л. Т. Денисова [и др.] // Физика твердого тела. 2019. Т. 61, № 7. С. 1397–1400.
6. Синтез, структура и термодинамические свойства апатитов  $Pb_{10-x}Bi_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  ( $x = 0 - 3$ ) в области 350–950 К / Л. Т. Денисова [и др.] // Физика твердого тела. 2020. Т. 62, № 11. С. 1828–1833.
7. Bi-apatite: synthesis, crystal structure and low-temperature heat capacity / E. N. Bulanov [et al.] // J. Chem. Thermodyn. 2018. Vol. 124. P. 74–78.
8. Каржавин В. К. Термодинамические величины химических элементов и соединений. Примеры их практического применения. Апатиты: КНИЦ РАН, 2011. 160 с.
9. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data: User's Manual. Karlsruhe: Bruker AXS, 2008.
10. Ivanov S. A. Refinement of the crystal structure of  $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$  relative to the powder diffraction patterns profile // J. Structural Chem. 1990. Vol. 34, No. 4. P. 594–598.
11. Теплофизические свойства монокристаллов  $Bi_4Ge_3O_{12}$  / В. М. Денисов [и др.] // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, № 7. С. 1274–1277.
12. Synthesis, Crystal Structure Refinement, and Electrical Conductivity of  $Pb_{(8-x)}Na_2Sm_x(VO_4)_6O_{(x/2)}$  / Т. М. Savankova [et al.] // J. Chem. 2014. 7 p.
13. Уточнение кристаллической структуры соединения состава  $Pb_8La_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$  / Е. И. Гетьман [и др.] // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А. Естеств. науки. 2013, № 1. С. 129–131.
14. Синтез, структура и термодинамические свойства апатитов  $Pb_{10-x}Pr_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) в области 350–1000 К / Л. Т. Денисова [и др.] // Неорганические материалы. 2020. Т. 56, № 10. С. 1081–1087.
15. Кристаллическая структура, люминесцентные и термодинамические свойства замещенных апатитов  $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  ( $x = 0, 1; 0,2; 0,3$ ) / Л. Т. Денисова [и др.] // Неорганические материалы. 2021. Т. 57, № 11. С. 1226–1234.
16. High-temperature heat capacity of  $Pb_9R(GeO_4)_3(VO_4)_3$  ( $R = La, Pr, Nd, Sm$ ) apatites / L. T. Denisova [et al.] // Rus. J. Physical Chemistry A. 2020. Vol. 94, No. 13. P. 2669–2673.
17. Синтез, кристаллическая структура и высокотемпературная теплоемкость замещенных апатитов  $Pb_9R(GeO_4)_3(VO_4)_3$  ( $R = Tb, Dy, Ho$ ) / Л. Т. Денисова [и др.] // Физика твердого тела. 2022. Т. 64, вып. 11. С. 1643–1647
18. Синтез, кристаллическая структура и термодинамические свойства апатита  $Pb_3Bi_2(GeO_4)_3$  / Л. Т. Денисова [и др.] // Физика твердого тела. 2022. Т. 64, № 7. С. 886–890.
19. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.

### References

1. Kovács L., Péter Á., Gospodinov M., Capelletti R. Hydroxyl ions in acousto-optic  $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$  and  $Bi_2(MoO_4)_2$  single crystals. Physica Status Solidi, 2005, Vol. 2, No. 1, pp. 689–692.
2. Dardenne K., Vivien D., Huguenin D. Color of Mn(V)-Substituted Apatites  $A_{10}((B, Mn)O_4)_6F_2$ ,  $A = Ba, Sr, Ca$ ;  $B = P, V$ . Journal of Solid State Chemistry, 1999, Vol. 146, pp. 464–472.
3. Pokhrel S. Hydroxyapatite: preparation, properties and its biomedical applications. Advances in Chemical Engineering, 2018, Vol. 8, pp. 225–240.
4. Azimov Sh. Ju., Ismatov A. A., Fedorov N. F. *Apatity i ih redkozemel'nye analogi* [Apatity and their rare earth analogues]. Tashkent, FAN, 1990, 116 p.
5. Denisova L. T., Golubeva E. O., Belousova N. V., Denisov V. M., Galiakhmetova N. A. Vysokotemperaturnaya teploemkost' apatitov  $Pb_{10-x}Nd_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  ( $x = 0 - 3$ ) [High-temperature heat capacity of  $Pb_{10-x}Nd_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  ( $x = 0 - 3$ ) apatites]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 2019, Vol. 61, No. 7, pp. 1343–1346. (In Russ.).
6. Denisova L. T., Molokeev M. S., Denisov V. M., Golubeva E. O., Galiakhmetova N.A. Sintez, struktura i termodinamicheskie svojstva apatitov  $Pb_{10-x}Bi_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$  ( $x = 0 - 3$ ) v oblasti 350–950 K [Synthesis,

- structure, and thermophysical properties of  $\text{Pb}_{10-x}\text{Bi}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$  ( $x = 0-3$ ) in the temperature range of 350–950 K]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 2020, Vol. 62, No. 11, pp. 2045–2051. (In Russ.).
7. Bulanov E. N., Korshak K. S., Leter M. I., Knyazev A. V., Baikie T. Bi-apatite: synthesis, crystal structure and low-temperature heat capacity. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2018, Vol. 124, pp. 74–78.
  8. Karzhavin V. K. *Termodinamicheskie velichiny himicheskikh jelementov i soedinenij. Primery ih prakticheskogo primeneniya* [Thermodynamic values of chemical elements and compounds. Examples of their practical application]. Apatity, 2011. 160 p.
  9. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Bruker AXS, 2008.
  10. Ivanov S. A. Refinement of the crystal structure of  $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$  relative to the powder diffraction patterns profile. *Journal of Structural Chemistry*, 1990, Vol. 34, No. 4, pp. 594–598.
  11. Denisov V. M., Denisova L. T., Irtyugo L. A., Biront V. S. Thermal physical properties of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  single crystals. *Physics of the Solid State*, 2010, Vol. 52, No. 7, pp. 1362–1365.
  12. Savankova T. M., Akselrud L. G., Ardanova L. I., Ignatov A. V., Get'man E. I., Gladyshevskii R. E., Loboda S. N. Synthesis, Crystal Structure Refinement, and Electrical Conductivity of  $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$ . *Journal of Chemistry*, 2014, pp. 7.
  13. Get'man E. I., Yablochkova N. V., Loboda S. N., Karakai L. V. Utochnenie kristallicheskoj struktury soedinenija sostava  $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$  [Refinement of the crystal structure of a compound of the composition  $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ ]. *Vestnik Doneckogo Nacional'nogo universiteta. Serija A. Estestvennyye nauki* [Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences], 2013, No. 1, pp. 129–131. (In Russ.).
  14. Denisova L. T., Golubeva E. O., Denisov V. M., Kargin Y. F., Zeer G. M., Abkaryan A. K Heat capacity of  $\text{Pb}_{10-x}\text{Pr}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) apatites in the range 350–1050 K. *Inorganic Materials*, 2020, Vol. 56, No. 10, pp. 1027–1032.
  15. Denisova L. T., Molokeev M. S., Aleksandrovskii A. S., Golubeva E. O., Denisov V. M., Kargin Y.F. Crystal structure, luminescence and thermodynamic properties of  $\text{Pb}_{10-x}\text{Eu}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$  ( $x = 0, 1; 0, 2; 0, 3$ ) substituted apatites. *Inorganic Materials*, 2021, Vol. 57, No. 11, pp. 1158–1166.
  16. Denisova L. T., Golubeva E. O., Denisov V. M., Belousova N. V., Chumilina L. G. High-temperature heat capacity of  $\text{Pb}_9\text{R}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) apatites. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2020, Vol. 94, No. 13, pp. 2669–2673.
  17. Denisova L. T., Molokeev M. S., Golubeva E. O., Belousova N. V., Denisov V. M. Sintez, kristallicheskaja struktura i vysokotemperaturnaja teploemkost' zameshchennyh apatitov  $\text{Pb}_9\text{R}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) [Synthesis, crystal structure and high-temperature heat capacity of substituted apatites  $\text{Pb}_9\text{R}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ )]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 2022, Vol. 64, No. 11, pp. 1643–1647. (In Russ.).
  18. Denisova L. T., Molokeev M. S., Golubeva E. O., Belousova N. V., Denisov V. M. Synthesis, crystal structure and thermodynamic properties of apatite  $\text{Pb}_3\text{Bi}_2(\text{GeO}_4)_3$ . *Physics of the Solid State*, 2022, Vol. 64, No. 7, pp. 902–906.
  19. Chudnenko K. V. *Termodinamicheskoe modelirovanie v geohimii: teorija, algoritmy, programnoe obespechenie, prilozhenija* [Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, applications]. Novosibirsk, Geo, 2010, 287 p. (In Russ.).

### **Информация об авторах**

**Л. Т. Денисова** — кандидат химических наук, зав. кафедрой.

### **Information about the authors**

**L. T. Denisova** — PhD (Chemistry), Head of the department.

Статья поступила в редакцию 01.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.  
The article was submitted 01.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья  
УДК 54-165.2  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.021

## СИНТЕЗ, АТТЕСТАЦИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ BIMEVOX (Me = Ca, Cu, Mg, Ni)

**Андрей Викторович Долгирев<sup>1</sup>, Алексей Андреевич Крылов<sup>2,3</sup>, Юлия Валерьевна Емельянова<sup>4</sup>, Софья Александровна Петрова<sup>5</sup>, Елена Станиславовна Буянова<sup>6</sup>**

<sup>1,2,4,6</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

<sup>3,5</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup>Dolgirev.andrew@gmail.com

<sup>2,3</sup>A020294@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1760-2193>

<sup>4</sup>J.V.Emelianova@urfu.ru

<sup>5</sup>Danaus@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9796-5794>

<sup>6</sup>Elena.buyanova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7227-6231>

### Аннотация

Замещенные ванадаты висмута ( $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{0,5x}\text{Me}'_{0,5x}\text{O}_{11-\delta}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{0,25x}\text{Me}'_{0,25x}\text{Me}''_{0,25x}\text{Me}'''_{0,25x}\text{O}_{11-\delta}$ ,  $x = 0,2$ ; Me, Me', Me'', Me''' = Mg, Ca, Cu, Ni) получены методом твердофазного синтеза. Аттестация порошкообразных образцов проведена при помощи РФА. Определены параметры элементарной ячейки образцов. Методом импедансной спектроскопии оценены транспортные характеристики твердых растворов, параметры импеданса, рассчитаны электрохимические характеристики, подобраны эквивалентные схемы ячеек для высоко- и низкотемпературной области

### Ключевые слова:

BIMEVOX, твердые растворы, высокоэнтропийные оксиды, кислородно-ионная проводимость, импедансная спектроскопия

### Благодарности:

коллектив авторов благодарит ЦКП «Урал-М» за предоставление оборудования для исследований. Государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ (проект FEUZ-2023-0016).

### Для цитирования:

Синтез, аттестация и изучение электропроводящих характеристик керамики на основе BIMEVOX (Me = Ca, Cu, Mg, Ni) / А. В. Долгирев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 117–121. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.021.

Original article

## SYNTHESIS, ATTESTATION AND INVESTIGATION OF ELECTROCONDUCTIVE CHARACTERISTICS BIMEVOX-BASED CERAMIC (Me = Ca, Cu, Mg, Ni)

**Andrey V. Dolgirev<sup>1</sup>, Alexey A. Krylov<sup>2,3</sup>, Yulia V. Emelyanova<sup>4</sup>, Sofia A. Petrova<sup>5</sup>, Elena S. Buyanova<sup>6</sup>**

<sup>1,2,4,6</sup>Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin Institute of Natural Sciences and Mathematics, Yekaterinburg, Russia

<sup>3,5</sup>Institute of metallurgy of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>1</sup>Dolgirev.andrew@gmail.com

<sup>2,3</sup>A020294@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1760-2193>

<sup>4</sup>J.V.Emelianova@urfu.ru, <https://orcid.org/>

<sup>5</sup>Danaus@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9796-5794>

<sup>6</sup>Elena.buyanova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7227-6231>

### Abstract

Doped bismuth vanadates ( $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{0,5x}\text{Me}'_{0,5x}\text{O}_{11-\delta}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{0,25x}\text{Me}'_{0,25x}\text{Me}''_{0,25x}\text{Me}'''_{0,25x}\text{O}_{11-\delta}$ ,  $x = 0,2$ ; Me, Me', Me'', Me''' = Mg, Ca, Cu, Ni) were obtained by solid-phase synthesis. The certification of the powdered samples was carried out by X-ray analysis. The parameters of the unit cell of the samples were determined. The transport characteristics were estimated by the method of impedance spectroscopy. The equivalent cell schemes for the different temperature regions were selected.

### Keywords:

BIMEVOX, solid solution, high-entropy oxides, oxide ion conductivity, impedance spectroscopy

### Acknowledgments:

The team of authors would like to thank the Ural-M Center for Collective Use for providing research equipment. State task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FEUZ-2023-0016).

#### For citation:

Synthesis attestation and investigation of electroconductive characteristics bimevox-based ceramic (Me = Ca, Cu, Mg, Ni) / A. V. Dolgirev [et. al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 117–121. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.021.

#### Введение

Сегодня во всем мире разрабатываются методы получения и аттестации перспективных керамических, композиционных материалов, производство которых основано на самых современных технологиях. Одним из таких направлений является поиск оптимальных составов для компонентов ТОТЭ, в частности твердых электролитов. В настоящее время наиболее часто используемыми материалами в ТОТЭ является замещенный иттрием диоксид циркония (YSZ), но его недостаток — высокая рабочая температура около 1273 К, что приводит к серьезным и дорогостоящим требованиям к остальным компонентам устройства (материалу электродов, соединителей, газопроводов и т. д.). Альтернативой YSZ является оксид висмута, однако его главным недостатком является наличие полиморфных модификаций, значительно снижающих электропроводящие свойства при понижении температуры.

Поиск альтернативных кислородных проводников с заданными свойствами привел к ванадату висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (проводимость при 772 К порядка  $10^{-3}$  См/м) и твердым растворам на его основе  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , которые получили общее название BIMEVOX [1–5]. Соединение  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  существует в нескольких полиморфных модификациях:  $\alpha$  (моноклинная),  $\beta$  (орторомбическая),  $\gamma$  (тетрагональная) [2–4]. Электролиты указанного состава можно получить путем замещения ванадия и/или висмута катионами различной степени окисления: от  $\text{Li}^+$  до  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ . Замещающие катионы могут формировать твердые растворы со всеми возможными типами структуры. Для ванадата висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  — родоначальника семейства BIMEVOX — отмечается высокая кислородно-ионная проводимость. Замещающие катионы также могут формировать твердые растворы со всеми возможными типами структуры. Введение катионов переходных металлов в подрешетку ванадия обеспечивает стабилизацию высокотемпературной  $\gamma$ -модификации в области средних температур (1073–773 К) и, как следствие, увеличение кислородно-ионной проводимости в большем температурном диапазоне [6–8]. В литературе также отмечается, что двойное допирование [7] в подрешетку ванадия можно считать более перспективным в сравнении с одиночным. Добавление большего числа катионов в подрешетку ванадия в литературе практически не описано.

Наряду с этим мировое научное сообщество проявляет интерес к изучению высокоэнтропийных материалов. Эти материалы состоят из нескольких компонентов в эквимолярных соотношениях, образующих однофазные системы. При этом предполагается, что стабилизация необходимых структур происходит в результате высокой энтропии в системе. Данных по подобному виду замещения для семейства BIMEVOX практически не встречается, но в некоторых источниках [9] отмечается близость значений электропроводности и повышение устойчивости к старению при повышенных температурах для замещенных несколькими допантами образцов в сравнении с однозамещенными системами.

В связи с чем целью данной работы является получение и аттестация транспортных характеристик образцов общего состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$  (Me = Mg, Ca, Cu, Ni) с замещением двумя или четырьмя (высокоэнтропийный вариант) атомами металла.

#### Результаты исследований

Замещенные ванадаты висмута с общей формулой  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{11-\delta}$  (где M —  $\text{Me}_{0,1}^1 + \text{Me}_{0,1}^2$  или  $\text{Me}_{0,5}^1 + \text{Me}_{0,5}^2 + \text{Me}_{0,5}^3 + \text{Me}_{0,5}^4$ , Me = Ca, Mg, Cu, Ni) получены по стандартной керамической технологии в интервале температур 673 до 1083 К с шагом в 50 градусов. Согласно результатам РФА, образцы номинального состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{11-\delta}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$  содержат примеси в малых количествах, это оксиды висмута  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  или  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  — у составов с магнием и незамещенный  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  — у состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$ . Все остальные образцы являются однофазными

и кристаллизуются в тетрагональной сингонии, пространственная группа  $I4/mmm$ , т. е. во всех случаях стабилизирована  $\gamma$ -модификация ВІМЕVОХ.

Для дополнительной аттестации, а также анализа пористости спеченных брикетов была проведена оценка морфологии поверхности и элементного состава образцов с помощью электронной микроскопии. Микрофотографии поверхности и скола образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{11-8}$  приведены на рис. 1. Образцы достаточно хорошо спечены, имеются поры размером от единиц до сотни микрон, равномерно распределенных как по поверхности, так и по глубине образца. Для характеристики элементного состава получены цветные карты распределения элементов по поверхности и сколу образца. Элементный состав образцов соответствует его номинальной формуле с учетом погрешностей (см. табл. 1).

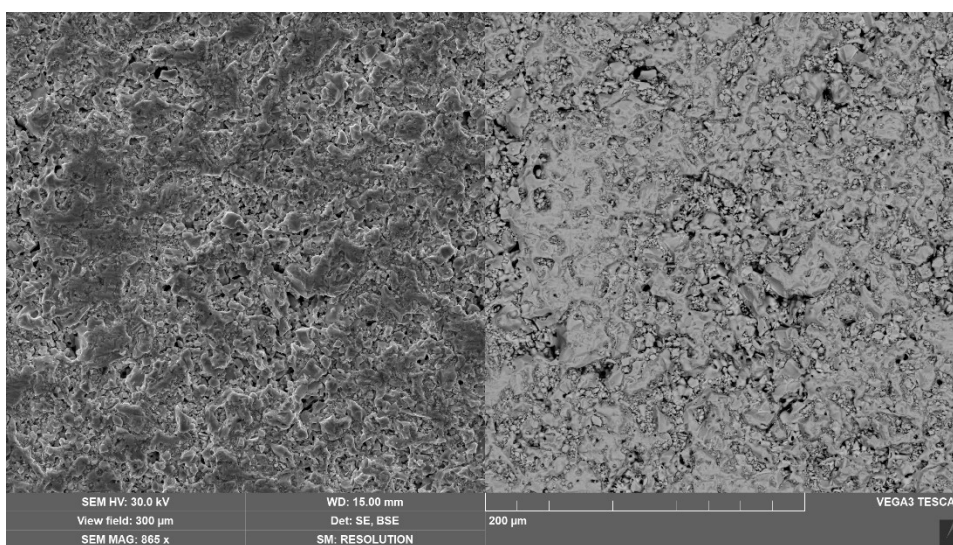


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{11-8}$

Таблица 1  
 Элементный состав образца  
 $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{11-8}$ , ат. %

	Bi	V	Mg	Ca	Cu	Ni
Поверхность	26,23	11,05	0,71	0,42	0,34	0,32
Скол	27,07	11,13	0,62	0,38	0,35	0,36
Формульный коэффициент						
Поверхность	4,03	1,70	0,11	0,06	0,05	0,05
Скол	4,07	1,67	0,09	0,06	0,05	0,05

Электропроводность образцов как функция температуры исследована в диапазоне 1073–473 К в режиме нагревания-охлаждения методом импедансной спектроскопии. Импедансные диаграммы образцов представляют собой сочетание лучей и полуокружностей и имеют вид, типичный для семейства ВІМЕVОХ [8]. В высокотемпературной области

за общее сопротивление образца отвечает пересечение левой ветки годографа с осью абсцисс, для низкотемпературной необходимо учесть вклад емкости границ зерен, поэтому за общее сопротивление выбирали правое пересечение первой слева окружности с осью абсцисс. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей электропроводности образцов (рис. 2). Общий вид зависимостей для изучаемых образцов является типичным для семейства ВІМЕVОХ [8]. При сравнении составов, где как один из заместителей присутствует медь, видно, что наибольшую удельную электропроводность проявляет образец состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{11-8}$ , однако в любом случае двойное замещение медью и щелочноземельными металлами приводит к повышению электропроводности. Электропроводность образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{10,7}$  несколько выше, чем у ВІСUVОХ при высокой температуре, и ниже в низкотемпературной области, при этом на зависимости наблюдается два перегиба, т. е. появляется дополнительный переход, по всей видимости, из  $\gamma$ - в  $\alpha$ -модификацию. Аналогична ситуация и для составов, допированных никелем и никелем в сочетании с кальцием и медью, стабилизации высокотемпературной модификации в этих



случаях во всем температурном интервале не происходит. Другие варианты двойных замещений приводят к получению температурных зависимостей проводимости, характерных для  $\gamma$ -модификации BIMEVOX.

Таблица 2  
Температурные коэффициенты (энергия активации) электропроводности образцов

Образец	$E_a \pm 0,01$ эВ	
	1023–923 К	673–573 К
$\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,1}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$	0,34	0,64
$\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$	0,30	0,71
$\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$	0,32	0,84
$\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$	0,27	0,77
$\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{11-\delta}$	0,34	0,66

Примеры значений, рассчитанных по температурным зависимостям величин энергии активации электропроводности в двух температурных интервалах, приведены в табл. 2. Изменение энергии активации от 0,3–0,4 до 0,5–0,7 эВ отвечает переходу  $\gamma \leftrightarrow \gamma'$  модификаций BIMEVOX, и типично для кислородно-ионного переноса. Энергия активации электропроводности при переходе в  $\alpha$ -модификацию не оценивалась.

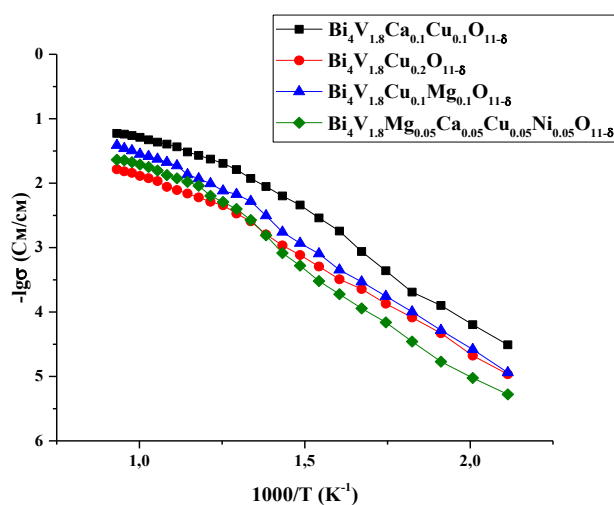


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{11-\delta}$  с замещением медью и другими металлами в различных сочетаниях ( $M = \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}$ ) от температуры

## Выводы

По стандартной керамической технологии синтезированы и аттестованы сложные оксиды номинального состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{11-\delta}$  (где  $M = \text{Me}_{0,1}^1 + \text{Me}_{0,1}^2$  или  $\text{Me}_{0,5}^1 + \text{Me}_{0,5}^2 + \text{Me}_{0,5}^3 + \text{Me}_{0,5}^4$ ,  $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ). Однофазные составы кристаллизуются в тетрагональной  $\gamma$ -модификации BIMEVOX. У образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{11-\delta}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{11-\delta}$  есть примеси оксида висмута  $\text{Bi}_4\text{O}_7(\text{Bi}_2\text{O}_3)$  или  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  не более 3 %. Методом электронной микроскопии показано, что элементный состав образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Mg}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}\text{Cu}_{0,05}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{11-\delta}$  соответствует его номинальной формуле, распределение элементов по поверхности и сколу образца равномерное. Методом импедансной спектроскопии определена общая электропроводность всех исследуемых образцов в зависимости от температуры. Показано, что наибольшей электропроводностью и стабилизированной тетрагональной структурой во всей исследованной серии образцов обладают составы с двойным замещением ванадия медью и щелочноземельными металлами.

## Список источников

1. The BIMEVOX series: a new family of high performances oxide ion conductors / F. Abraham [et al.] // Solid State Ionics. 1990. Vol. 40–41. P. 934–937.
2. Joubert O., Jouanneaux A., Ganne M. Crystal structure of low-temperature form of bismuth vanadium oxide determined by rietveld refinement of X-ray and neutron diffraction data ( $\alpha - \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ) // Materials Res. Bull. 1994. Vol. 29. P. 175–184.

3. Structure and conductivity of Cu and Ni-substituted  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  compounds / E. Pernot [et al.] // *Solid State Ionics*. 1994. Vol. 70/71. P. 259–263.
4. Horyń R., Wołczyrz M., Wojakowski A. Synthesis and Crystallochemical Characterization of the  $\text{Bi}_3\text{RE}_5\text{O}_{12}$ -Type Phases // *J. Solid State Chem.* 1995. Vol. 116. P. 68–71.
5. Phase transitions and ionic conductivity in  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  an oxide with a layered structure / F. Abraham [et al.] // *Solid State Ionics*. 1988. Vol. 28–30, No. 2. P. 529–532.
6. Watanabe A., Das K. Time-dependent degradation due to the gradual phase change in BICUVOX and BICOVOX oxide-ion conductors at temperatures below about 500 °C // *J. Solid State Chem.* 2002. Vol. 163, No. 1. P. 224–230.
7. Alga M., Ammar A., Tanouti B. Effect of Niobium doping on structural, thermal, sintering and electrical properties of  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$  // *J. Solid State Chem.* 2005. Vol. 178. P. 2873–2879.
8. Процессы синтеза, структура и проводимость керамики BINBVOX / Е. С. Буянова [и др.] // *Журнал неорганической химии*. 2013. Т. 58, № 3. С. 306–311.
9.  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}(\text{Mg}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,25})_x\text{O}_{5,5-3x/2}$ : A high entropy dopant BIMEVOX / A. Dziegielewska [et al.] // *Solid State Ionics*. 2021. Vol. 360. P. 115543.

## References

1. Abraham F., Boivin J. C., Mairesse G., Nowogrocki G. The bimevox series: a new family of high performances oxide ion conductors. *Solid State Ionics*, 1990, Vol. 40–41, pp. 934–937.
2. Joubert O., Jouanneaux A., Ganne M. Crystal structure of low-temperature form of bismuth vanadium oxide determined by rietveld refinement of X-ray and neutron diffraction data ( $\alpha$  -  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ). *Materials Research Bulletin*, 1994, Vol. 40–41, pp. 175–184.
3. Pernot E., Anne M., Vacmann M., Strobel P. Structure and conductivity of Cu and Ni-substituted  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  compounds. *Solid State Ionics*, 1994, Vol. 70/71, pp. 259–263.
4. Horyń, R., Wołczyrz, M., Wojakowski, A. Synthesis and Crystallochemical Characterization of the  $\text{Bi}_3\text{RE}_5\text{O}_{12}$ -Type Phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, Vol. 116, pp. 68–71.
5. Abraham F., Debrueille-Gresse M.-F., Mairesse G., Nowogrocki G. Phase transitions and ionic conductivity in  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  an oxide with a layered structure. *Solid State Ionics*, 1988, Vol. 28–30, No. 2, pp. 529–532.
6. Watanabe A., Das K. Time-dependent degradation due to the gradual phase change in BICUVOX and BICOVOX oxide-ion conductors at temperatures below about 500 °C. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, Vol. 163, No. 1, pp. 224–230.
7. Alga M., Ammar A., Tanouti B. Effect of Niobium doping on structural, thermal, sintering and electrical properties of  $\text{Bi}_4\text{V}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{10,7}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, Vol. 178, pp. 2873–2879.
8. Buyanova E. S., Morozova M. V., Emelyanova Yu. V., Petrova S. A., Zakharov R. G., Zhukovskii V. M. Processy sinteza, struktura i provodimost' keramiki BINBVOX [Synthesis processes, structure and conductivity of BINBVOX ceramics]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2013, Vol. 58, No. 3, pp. 306–311. (In Russ.).
9. Dziegielewska A., Malys M., Wrobel W., Hull S., Yue Y., Krok F., Abrahams I.  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}(\text{Mg}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,25})_x\text{O}_{5,5-3x/2}$ : A high entropy dopant BIMEVOX. *Solid State Ionics*, 2021, Vol. 360, pp. 115543.

## Информация об авторах

**А. В. Долгирев** — студент;

**А. А. Крылов** — кандидат химических наук, научный сотрудник;

**Ю. В. Емельянова** — кандидат химических наук, доцент;

**С. А. Петрова** — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;

**Е. С. Буянова** — кандидат химических наук, доцент.

## Information about the authors

**A. V. Dolgirev** — Student;

**A. A. Krylov** — PhD (Chemistry), Researcher;

**Yu. V. Emelyanova** — PhD (Chemistry), Assistant Professor;

**S. A. Petrova** — PhD (Physics and Mathematics), Senior Researcher;

**E. S. Buyanova** — PhD (Chemistry), Assistant Professor.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья  
УДК 541.35  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.022

## **МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Денис Петрович Домонов**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия  
d.domonov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9857-8796>*

### **Аннотация**

Изучены продукты термолитиза комплексных соединений в аргоне. Показано, что они могут выступать как прекурсоры для получения металл-углеродных композиций. Размеры частиц исследованных композиций находятся в диапазоне 9–40 нм, а удельная поверхность достигает 470 м<sup>2</sup>/г.

### **Ключевые слова:**

комплексные соединения, термолитиз, металл-углеродные композиции

### **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-2022-0017.

### **Для цитирования:**

Домонов Д. П. Металл-углеродные композиции, полученные при термическом разложении комплексных соединений / Д. П. Домонов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 122–126. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.022.

Original article

## **METAL-CARBON COMPOSITIONS OBTAINED BY THERMAL DECOMPOSITION OF COMPLEX COMPOUNDS**

**Denis P. Domonov**

*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia  
d.domonov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9857-8796>*

### **Abstract**

The products of thermolysis of complex compounds in argon have been studied. It is shown that they can act as precursors for obtaining metal-carbon compositions. The particle sizes of the studied compositions are in the range of 9–40 nm, and the specific surface area reaches 470 m<sup>2</sup>/g.

### **Keywords:**

complex compounds, thermolysis, metal-carbon compositions

### **Acknowledgments:**

the article was supported from the federal budget topic of state assignment for Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No. FMEZ-2022-0017.

### **For citation:**

Domonov, D. P. Metal-carbon compositions obtained by thermal decomposition of complex compounds / D. P. Domonov // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 122–126. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.022.

### **Введение**

В последние десятилетия все более усиливаются проблемы, связанные с электромагнитным загрязнением окружающей среды. Высокоэффективные материалы, поглощающие микроволновое излучение, играют решающую роль в защите здоровья человека и нормальном функционировании электронных устройств и систем от загрязнения микроволновым излучением [1, 2]. Стали необходимы материалы, с одной стороны, способные преобразовывать электромагнитную энергию в тепловую, с другой стороны, поглощающие микроволновое излучение и способные решить проблему электромагнитной интерференции и повысить способность электромагнитной невидимости оружейных систем. Композит

должен состоять магнитных и диэлектрических компонентов, так как диэлектрическая и магнитная проницаемость взаимодополняемы, обладать легким весом и сильным поглощением в широкой полосе частот. Такими композитами оказались Fe, Co и Ni, в сочетании с углеродом.

Существуют различные способы получения композитных материалов. Например, описан метод получения Co-Fe-C-композитов [3], который включает в себя получение альгинатного волокна путем мокрого прядения, обработку волокна соляной кислотой и ультразвуком (перевод ионообменных групп в H-форму), пропитку волокна кобальтом и железом в водно-этанольном растворе под ультразвуком, промывку, сушку и карбонизацию образца в атмосфере аргона. В работе [4] описан способ электроосаждения для получения аналогичного композита Co-Fe-C. Были использованы углеродные нити с диаметром 7 мкм, которые были нагреты до 500 °С в течение 15 мин, затем пропитаны кислым раствором сульфатов железа и кобальта с добавлением додецилсульфата натрия и борной кислоты. При электроосаждении угольные нити служат катодом, а чистое железо — анодом. Температуры — от 25 до 50 °С. FeCo-C-нанонитям, обеспечивающим электромагнитное экранирование, посвящена работа [5]. Нанонити получают методом электропрядения (электроспиннинг) из растворов ацетилацетонатов железа и кобальта в диметилформамиде. Волокно стабилизировали на воздухе, затем карбонизировали при 1000 °С 1 ч в атмосфере аргона

К получению металл-углеродных композитов мы подошли другим путем. При изучении термического разложения двойных комплексных соединений (ДКС) 3d-металлов было обнаружено, что в твердом остатке от прокалывания обычно всегда остается некоторое количество углерода [6, 7].

## Материалы и методы

Первым этапом является синтез ДКС, который описан в работе [7]. Далее, руководствуясь кривыми ТГ и ДТГ, выбирали нужные температуры для термолиза.

Навеску ДКС помещали в трубчатый кварцевый реактор, вставленный в трубчатую печь NaberthermRT 50-250/11, нагревали в токе аргона со скоростью 5 °/мин и выдерживали при нужной температуре в течение часа, после чего охлаждали в атмосфере аргона до комнатной температуры. В порядке изучения механизма термолиза анализировали газообразные продукты термолиза, а твердые продукты подвергали физико-химическому исследованию: элементный анализ, ИК-спектроскопия, рентгенодифракционный анализ, измерение удельной поверхности. Анализ на содержание углерода производили на автоматическом анализаторе ELTRACS-2000. Чтобы определить содержание металлов, навески комплекса или продуктов его термолиза растворяли в смеси концентрированных кислот HNO<sub>3</sub> и HCl. Полученные растворы анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрометре AAnalyst 400. Дифрактограммы получали на дифрактометре ShimadzuXRD 6000 (с использованием CuK $\alpha$ -излучения (монохроматор графит) и сравнивали их с данными базы JCPDS-ICDD 2002 [8]. Представлены порошковые дифрактограммы исходного соединения и продуктов его термолиза.

ИК-спектры исходного вещества и твердых продуктов термолиза снимали на спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в таблетках с KBr, используя для отнесения полос в спектрах монографию [9].

Удельные поверхности продуктов термолиза измеряли на установках Tristar 3020 и FlowSorb2300.

## Результаты исследований

Для получения металл-углеродных композиций исследовали термолиз в инертной атмосфере следующих ДКС: [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O, [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, [Co(en)<sub>3</sub>][Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Fe(CN)<sub>6</sub>], [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·13H<sub>2</sub>O, [Co(en)<sub>3</sub>][Fe(CN)<sub>6</sub>], [Co(en)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·15H<sub>2</sub>O, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl[Cu(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Аналогичные композиты получены также из ДКС с аквакомплексами в катионе: [Cu<sub>aq</sub>]<sub>3</sub>[Fe(Co)(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·15H<sub>2</sub>O и [Ni<sub>aq</sub>]<sub>3</sub>[Fe(Co)(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·16H<sub>2</sub>O.

Продукты термолиза ДКС (первичные композиты) обрабатывали 6 М соляной кислотой, чтобы удалить из них металлы, однако не всегда это удается сделать при комнатной температуре и за один прием. Кроме того, остатки, содержащие медь, приходилось дополнительно обрабатывать азотной кислотой. Извлечь хром, который находится в виде кристаллического полутораоксида, не представляется возможным, не затронув углерод, поэтому мы пока что оставили в стороне все ДКС,

содержащие хром. В таблице приведены характеристики образцов, выделенных кислотами из первичных композитов, которые назовем вторичными композитами.

Из таблицы видно, что выделенные продукты содержат значительные примеси металлов. Эквивалентность металлов здесь уже нарушена, содержание кобальта несколько превышает содержание железа. Сравнивая содержание С в остатке от прокаливания и выход углерода (г/г), сразу можем сказать, когда примесь металлов больше или меньше. Величина удельной поверхности вторичного композита обычно более чем в 2 раза превышает таковую для первичного композита. Создается впечатление, что углерод обволакивает металлические частицы, а обработка кислотой вскрывает эти оболочки. Размер частиц углерода оценивали из полуширины дифракционного пика и по известной формуле [10]

$$d \text{ (нм)} = 6/(\rho S_{уд} \cdot \varphi),$$

где  $\rho$  — плотность, г/см<sup>3</sup>,  $S_{уд}$  — м<sup>2</sup>/г,  $\varphi$  — фактор формы частиц, около 0,7.

#### Характеристики вторичных металл-углеродных композитов

Исходный комплекс*	T, °C	Выход, г комп/г С	Содержание Ме <sub>1</sub> +Ме <sub>2</sub> , %	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	ρ <sub>испр</sub> , г/см <sup>3</sup>	d, нм		Морфология
						из S <sub>уд</sub>	по Шерреру	
[Co(en) <sub>3</sub> ][Fe(ox) <sub>3</sub> ]	550	0,37	–	255	2,22	15		Полюе призмы
	600	0,36	–	263		15		
	700	0,45	–	328		12		
[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	600	0,30	–	224	2,22	14	—	Нитевидные кристаллы без видимой примеси мелкой фракции
	650	0,24	4,2 + 3,4	226	2,69	17	36	
	700	0,28	8,0 + 6,8	276	3,14	14	14	
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	630	0,32	3,8 + 4,8	109	2,71	29	31	Трубчатые частицы
	800	0,31	2,3 + 3,0	109	2,53	31	31	
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	675	0,31	13,0 + 11,0	176	3,7	22	22	Конгломерат тонких нитей
	950	0,31	11,6 + 9,4	150	3,5	26	26	
[Co(en) <sub>3</sub> ][Fe(CN) <sub>6</sub> ]	450	0,31	13,3 + 14,6	380	3,94	–	–	Губчатые пластины
	700	0,61	13,0 + 10,4	230	3,64	11	9	
[Co(en) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	560	0,46	25,4 + 9,5	40	4,37	–	–	Обломки неправильной формы
	650	0,52	16,4 + 10,7	206	3,88	11	13	
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> Cl [Cu(C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	650	0,46	17	48	3,35	53	–	Крупно-пористый ячеистый
	900	0,33	н/о	466	2,22	8	–	

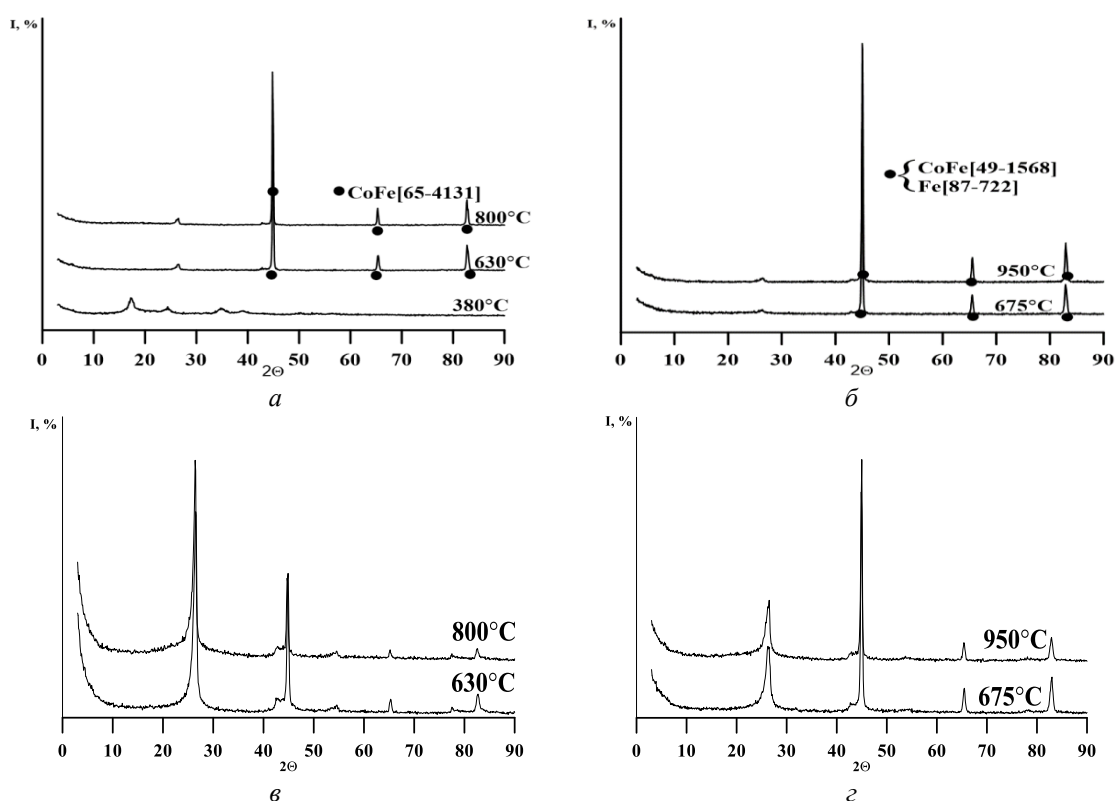
\* В формулах опущена кристаллизационная вода.

Плотность чистого графита — 2,22 г/см<sup>3</sup>. Считая композиты гомогенными, вносим приблизительно поправки в значение плотности, % С\*2,22 + % Ме\*8,38 (среднее между плотностью кобальта или никеля и железа).

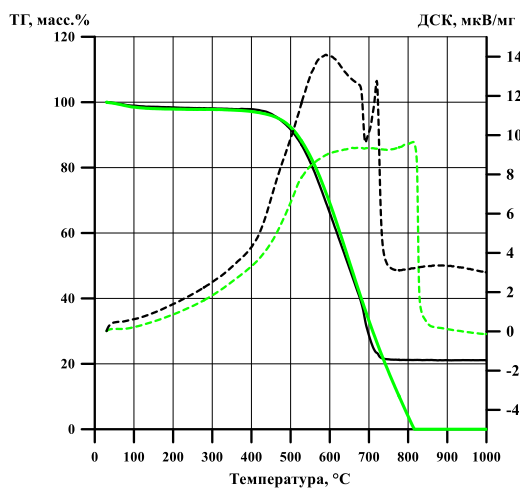
При рассмотрении морфологии углерода создается впечатление, что если в катионной части ДКС отсутствовал углерод, то вторичный продукт получается волокнистым, если присутствовал — то в виде бесформенных частиц. Видно также, что обработка первичных композитов кислотой позволяет регулировать содержание в них металлов, а также их удельную поверхность.

На рис. 1 видно, что после кислотной обработки хорошо проявляются рефлексы характерные для углерода в области 25–26°, но в то же время еще присутствуют резкие линии, соответствующие сплавам CoFe и NiFe 2θ = 45°.

На рис. 2 приведены кривые термического анализа вторичного композита NiFe/C и чистого углерода, полученного термолизом глюкозы в тех же условиях, что и соответствующий первичный композит. Видно, как хорошо совпадают кривые ТГ обоих образцов. Следовательно, углерод во вторичном композите очень похож на чистый.



**Рис. 1.** Дифрактограммы первичных (*a, б*) и вторичных (*в, г*) композитов, полученных из ДКС:  
*a* —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; *б* —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$



**Рис. 2.** Кривые термического анализа вторичного композита из первичного при температуре 700 °С (—) для ДКС  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  и продукта термоллиза глюкозы в аргоне при температуре 900°С (---)

## Выводы

Исследованы композиты, получаемые из ДКС, большая часть которых являются гексацианоферратами аминов Co и Ni. Все они образуют в области температур 600-900 °С композиты, содержащие от 3 до 7 атомов C к сумме металлов, с удельной поверхностью от 30 до 200 м<sup>2</sup>/г. Выщелачивание соляной кислотой части металлов приводит к сильному возрастанию удельной поверхности до 470 м<sup>2</sup>/г при остаточном содержании суммы металлов 10-20%. На дифрактограммах первичных композитов (непосредственные продукты термоллиза) практически не видны рефлексы

углерода в области  $2\Theta = 20\text{--}30^\circ$ , тогда как у вторичных композитов (продуктов выщелачивания кислотой) они проявляются прекрасно. Имеет место полное сходство дифрактограмм наших композитов с дифрактограммами, описанными в литературе, но полученных иными способами.

#### Список источников

1. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes) / F. Shahzad [et al.] // *Science*. 2016. Vol. 353. P. 1137–1140.
2. A voltage boosting strategy enabling a low-frequency, flexible electromagnetic wave absorption device / H. Lv [et al.] // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30. P. 1706343.
3. Alginate-templated synthesis of CoFe/carbon fiber composite and the effect of hierarchically porous structure on electromagnetic wave absorption performance / Z. Song [et al.] // *Carbon*. 2019. Vol. 151. P. 36–45.
4. Microwave absorption properties of FeCo-coated carbon fibers with varying morphologies / Y. Wan [et al.] // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2016. Vol. 399. P. 252–259.
5. Synthesis and characterization of FeCo/C hybrid nanofibers with high performance of microwave absorption / J. Xiang [et al.] // *Materials Res. Bull.* 2014. Vol. 60. P. 589–595.
6. Thermal behavior of binary complex compounds containing the hexacyanoferrate anion / S. I. Pechenyuk [et al.] // *Rus. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. P. 2212–2223.
7. Pechenyuk S. I., Domonov D. P., Gosteva A. N. Thermal decomposition of cationic, anionic, and double complex compounds of 3d-metals // *Rus. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. P. 1834–1861.
8. JCPDS-ICDD card. NewtownSquare (PA, USA): International Centre for Diffraction Data, 2002.
9. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Sixth Edition, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 6th ed. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, 2009. 432 p.
10. Фролов Ю. Г. *Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебник для вузов*. М.: Химия, 1982. 400 с.

#### References

1. Shahzad F., Alhabeab M., Hatter C. B., Anasori B., Man Hong S., Koo C. M., Gogotsi Y. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science*, 2016, Vol. 353, pp. 1137–1140.
2. Lv H., Yang Zh., Wang P. L., Ji G., Song J., Zeng H., Xu Zh. J. A voltage boosting strategy enabling a low-frequency, flexible electromagnetic wave absorption device. *Advanced Materials*, 2018, Vol. 30, pp. 1706343.
3. Song Z., Liu X., Sun X., Li Y., Nie X., Tang W., Yu R., Shui J. Alginate-templated synthesis of CoFe/carbon fiber composite and the effect of hierarchically porous structure on electromagnetic wave absorption performance. *Carbon*, 2019, Vol. 151, pp. 36–45.
4. Wan Y., Xiao J., Li Ch., Guo R., Li L., Han M., Luo H. Microwave absorption properties of FeCo-coated carbon fibers with varying morphologies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, Vol. 399, pp. 252–259.
5. Xiang J., Zhang X., Ye Q., Li J., Shen X. Synthesis and characterization of FeCo/C hybrid nanofibers with high performance of microwave absorption. *Materials Research Bulletin*, 2014, Vol. 60, pp. 589–595.
6. Pechenyuk S. I., Domonov D. P., Shimkin A. A., Semushina Yu. P., Ivanov Yu. V. Thermal behavior of binary complex compounds containing the hexacyanoferrate anion. *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, Vol. 87, pp. 2212–2223.
7. Pechenyuk S. I., Domonov D. P., Gosteva A. N. Thermal decomposition of cationic, anionic, and double complex compounds of 3d-metals. *Russian Journal of General Chemistry*, 2021, Vol. 91, pp. 1834–1861.
8. JCPDS-ICDD card. NewtownSquare (PA, USA): International Centre for Diffraction Data, 2002.
9. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Sixth Edition, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, 2009. 432 p.
10. Frolov Yu. G. *Kurs kolloidnoj himii (Poverhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy)* [A Course in Colloid Chemistry (Surface Phenomena and Dispersed Systems)]. Moscow, Khimiya, 1982, 400 p.

#### Информация об авторах

Д. П. Домонов — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

#### Information about the authors

D. P. Domonov — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.01.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.  
The article was submitted 14.01.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья  
УДК 546.05, 544.022, 537.6  
doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.3.023

## СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $R'_{0,5}R''_{0,5}Fe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ ( $R', R'' = Sm, Eu$ и $Gd$ )

**Юлия Владимировна Ермолаева<sup>1</sup>, Марина Маратовна Шарипова<sup>2</sup>, Елена Юрьевна Конышева<sup>3</sup>, Сергей Александрович Упоров<sup>4</sup>**

<sup>1,2</sup>Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

<sup>1,3,4</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup>[ermolaeva.julls@mail.ru](mailto:ermolaeva.julls@mail.ru)

<sup>2</sup>[marina.sh842@gmail.com](mailto:marina.sh842@gmail.com)

<sup>3</sup>[e-konysheva@rambler.ru](mailto:e-konysheva@rambler.ru), <http://orcid.org/0000-0003-3043-7978>

<sup>4</sup>[segga@bk.ru](mailto:segga@bk.ru), <http://orcid.org/0000-0002-7157-201X>

**Автор, ответственный за переписку:** Елена Юрьевна Конышева, [e-konysheva@rambler.ru](mailto:e-konysheva@rambler.ru)

### Аннотация

( $Sm_{0,5}Eu_{0,5}(Fe_{0,5}Cr_{0,5})O_3$  и ( $Gd_{0,5}Eu_{0,5}(Fe_{0,5}Cr_{0,5})O_3$  со структурой перовскита (пр. гр. *Pbnm*, № 62) были синтезированы твердофазным методом. Объем элементарной решетки ( $Gd_{0,5}Eu_{0,5}(Fe_{0,5}Cr_{0,5})O_3$  меньше, чем для ( $Sm_{0,5}Eu_{0,5}(Fe_{0,5}Cr_{0,5})O_3$ , что согласуется с уменьшением радиусов катионов редкоземельных элементов в ряду  $Sm^{3+} — Eu^{3+} — Gd^{3+}$ . Температурные зависимости намагниченности при постоянной магнитной индукции и полевые зависимости были исследованы для синтезированных составов.

### Ключевые слова:

замещенные перовскиты, твердофазный синтез, структурный анализ, магнитные характеристики

### Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук № FUMR-2022-0001. Благодарим О. М. Федорову за помощь с рентгеновскими измерениями при синтезе веществ.

### Для цитирования:

Структурные и магнитные свойства  $R'_{0,5}R''_{0,5}Fe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$  ( $R', R'' = Sm, Eu$  и  $Gd$ ) / Ю. В. Ермолаева, М. М. Шарипова, Е. Ю. Конышева, С. А. Упоров // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 127–131. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.023.

Original article

## STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $R'_{0,5}R''_{0,5}Fe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$ ( $R', R'' = Sm, Eu$ , and $Gd$ )

**Juliya V. Ermolaeva<sup>1</sup>, Marina M. Sharipova<sup>2</sup>, Elena Yu. Konysheva<sup>3</sup>, Sergey A. Uporov<sup>4</sup>**

<sup>1,2</sup>Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

<sup>1,3,4</sup>Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

<sup>1</sup>[ermolaeva.julls@mail.ru](mailto:ermolaeva.julls@mail.ru)

<sup>2</sup>[marina.sh842@gmail.com](mailto:marina.sh842@gmail.com)

<sup>3</sup>[e-konysheva@rambler.ru](mailto:e-konysheva@rambler.ru), <http://orcid.org/0000-0003-3043-7978>

<sup>4</sup>[segga@bk.ru](mailto:segga@bk.ru), <http://orcid.org/0000-0002-7157-201X>

**Corresponding author:** Elena Yu. Konysheva, [e-konysheva@rambler.ru](mailto:e-konysheva@rambler.ru)

### Abstract

( $Sm_{0,5}Eu_{0,5}(Fe_{0,5}Cr_{0,5})O_3$  and ( $Gd_{0,5}Eu_{0,5}(Fe_{0,5}Cr_{0,5})O_3$  with the perovskite structure (sp. gr. *Pbnm*, n. 62) were synthesized by the solid state method. The unit cell volume of ( $Gd_{0,5}Eu_{0,5}(Fe_{0,5}Cr_{0,5})O_3$  is smaller than for ( $Sm_{0,5}Eu_{0,5}(Fe_{0,5}Cr_{0,5})O_3$  that correlates well with the decrease in the radii of rare-earth cations in the sequence  $Sm^{3+} — Eu^{3+} — Gd^{3+}$ . The temperature dependences of the magnetization at constant magnetic induction and the field dependences were studied for the synthesized compositions.

### Keywords:

substituted perovskites, solid state synthesis, structural analysis, magnetic characteristics

### Acknowledgments:

the article was supported from the federal budget on the topic of state assignment for Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences No. FUMR-2022-0001. We thank O. M. Fedorova for her help with X-ray measurements in the synthesis of materials.

### For citation:

Structural and magnetic properties of  $R'_{0,5}R''_{0,5}Fe_{0,5}Cr_{0,5}O_3$  ( $R', R'' = Sm, Eu$ , and  $Gd$ ) / J. A. Ermolaeva, M. M. Sharipova, E. Yu. Konysheva, S. A. Uporov // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 127–131. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.023.



## Введение

Феррито-хромиты редкоземельных элементов со структурой перовскита проявляют уникальные магнитные свойства, которые в основном обусловлены сложными взаимодействиями между А-подрешеткой редкоземельного катиона и В-подрешеткой катионов переходных элементов (4f-3d взаимодействия). К настоящему времени активно исследовались незамещенные в А-подрешетку фазы  $R\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) [1–13].

Целью данной работы — синтез замещенных редкоземельными элементами в А-подрешетку феррито-хромитов  $R'_{0,5}R''_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  ( $R', R'' = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{ и Gd}$ ) и исследование их структурных и магнитных свойств.

## Методы и материалы

В работе использовали  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , предварительно прокаленные при температуре 600–800 °С. Порошки  $(\text{Sm}_{0,5}\text{Eu}_{0,5})(\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{O}_3$  (SEFC) и  $(\text{Gd}_{0,5}\text{Eu}_{0,5})(\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{O}_3$  (GEFC) были получены методом твердофазного синтеза из соответствующих оксидов при температуре 1380 °С в течение 16 ч.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 X-RAY MAxiMa.X в интервале 5–80° 2 $\theta$ , с шагом 0,02° и скоростью регистрации 1 °/мин при комнатной температуре с внутренним стандартом (порошок Si [14, 15]). Уточнение структуры синтезированных составов проводили по методу Ритвельда с помощью программы GSAS-II. Намагниченность полученных материалов определялась в автоматической системе Cryogenic CFS-9T-CVTI, с использованием вибрационного метода в диапазоне температур 5–300 К и магнитных полей до 5 Тл.

## Результаты исследований

Рентгенограммы SEFC и GEFC представлены на рис. 1. Составы SEFC и GEFC так же, как и ранее синтезированные недопированные в А-подрешетку фазы  $\text{SmFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  (SFC),  $\text{EuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  (EFC) и  $\text{GdFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  (GFC) проявляют структуру перовскита с орторомбическим искажением (пространственная группа *Pbnm*, № 62). Параметры и объем элементарной ячейки для SEFC и GEFC были уточнены методом полнопрофильного анализа по Ритвельду и сопоставлены с кристаллографическими параметрами для SFC, EFC и GFC (табл.) ранее синтезированными различными методами: твердофазный метод [1–3, 8, 10], механоактивация с последующим твердофазным синтезом [4, 6], гидротермальный метод [7], золь-гель метод [9, 11], метод Пичини [5] и цитратный [12].

Объем элементарной ячейки SEFC больше, чем для GEFC, что соответствует уменьшению катионного радиуса в ряду  $\text{Sm}^{3+} — \text{Eu}^{3+} — \text{Gd}^{3+}$  [16]. Следует отметить, что та же общая тенденция наблюдается для изменения объема элементарной ячейки в ряду соединений SEFC — EFC — GEFC — GFC независимо от метода их синтеза. Изменения кристаллографических параметров *a* и *c* как для вновь синтезированных составов SEFC и GEFC, так и для недопированных в А-подрешетку фаз SFC, EFC и GFC так же следуют тренду изменения радиуса редкоземельных катионов. Однако параметр *b* показывает инверсионную зависимость, возрастая с уменьшением радиуса редкоземельного катиона в А-подрешетке.

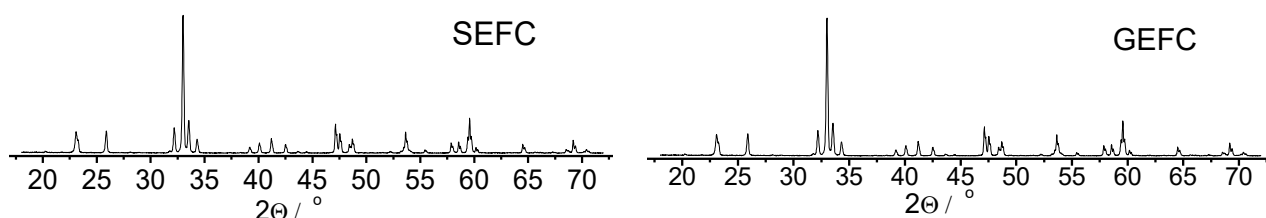


Рис. 1. Рентгенограммы SEFC и GEFC

Сравнение кристаллографических параметров для соединений SEFC, GEFC, SEFC, EFC и GFC

Состав	Метод и температура синтеза	Параметры и объем элементарной ячейки				Ссылка
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	
SFC	Твердофазный	5,3678	5,5295	7,6624	227,43	[2]
	Твердофазный, 1200 °C/24 ч	5,3834(1)	5,5475(1)	7,6767(1)	229,26	[3]
SECF	Твердофазный, 1380 °C/16 ч	5,3660(1)	5,5491(1)	7,6610(1)	228,12(1)	Эта работа
ECF	Механоактивация, твердофазный, 700 °C/12 ч	5,3587	5,5409	7,6537	227,25	[4]
	Метод Пичини, 1100 °C/24 ч	5,3585	5,5597	7,6571	228,12	[5]
	Механоактивация, твердофазный, 950 °C/8 ч	5,3643	5,5417	7,6529	227,50	[6]
	Твердофазный, 1150 °C/24 ч	5,358(1)	5,52(1)	7,639(1)	227,27(1)	[1]
GEFC	Твердофазный, 1380 °C/16 ч	5,3404(1)	5,5576(1)	7,6394(1)	226,73(1)	Эта работа
GCF	Гидротермальный, 240 °C/72 ч	5,3325(7)	5,5737(8)	7,6455(7)	227,24	[7]
	Твердофазный, 1200 °C/24 ч	5,331(5)	5,567(3)	7,642(5)	226,80(1)	[8]
	Золь-гель метод, 1100 °C	5,3330	5,5670	7,6382	226,77	[9]
	Твердофазный, 1200 °C/24 ч	5,3323	5,5643	7,6299	226,38	[10]
	Золь-гель метод, 1100 °C/12 ч	5,3325	5,5599	7,6395	226,5	[11]
	Цитратный, 900 °C/2 ч	5,332	5,558	7,635	226,3	[12]

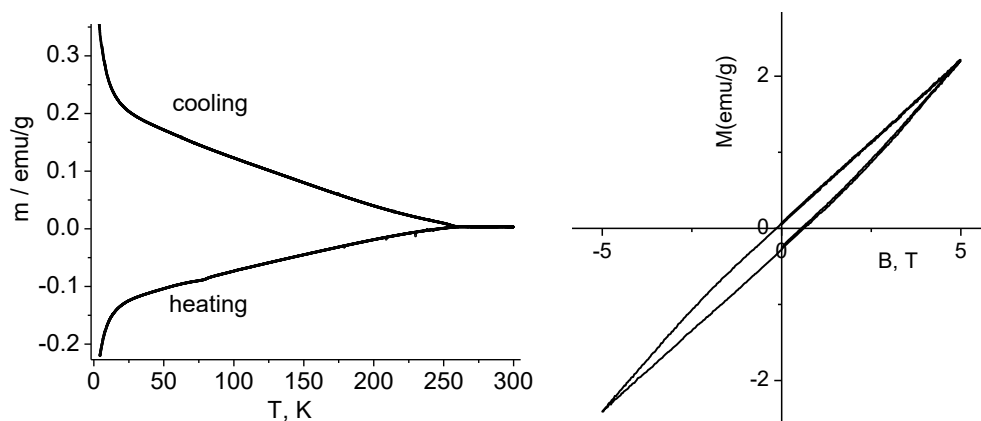


Рис. 2. Фаза SEFC: температурные зависимости намагниченности при постоянной магнитной индукции при 0,01 Тл (левый график) и полевые зависимости при 4 К (правый график)

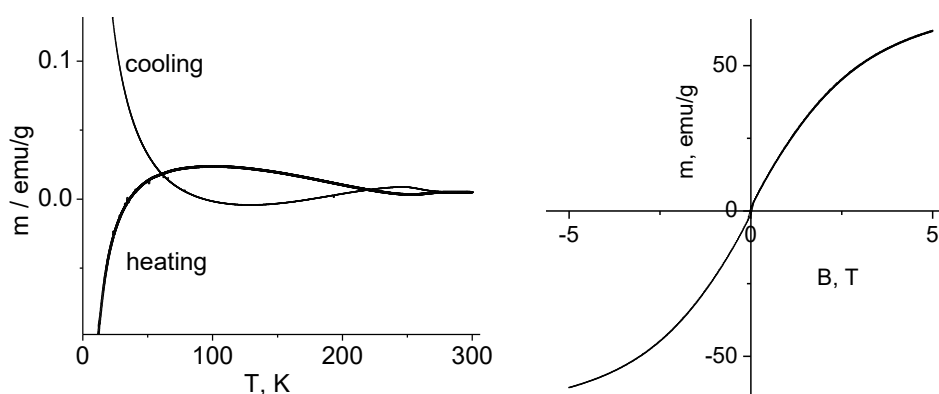


Рис. 3. Фаза GEFC: температурные зависимости намагниченности при постоянной магнитной индукции при 0,01 Тл (левый график) и полевые зависимости при 4 К (правый график)

Были изучены магнитные характеристики синтезированных соединений. На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости намагниченности при постоянной магнитной индукции и полевые зависимости SEFC и GEFC. Температурные измерения намагниченности в поле 0,01 Тл

выявили комплексный характер магнитного поведения для полученных фаз. Наблюдается сильная инверсия намагниченности, что указывает на наличие нескольких слабо связанных магнитных подрешеток. Температура магнитного упорядочения в фазах определена как точка расхождения кривых нагрева и охлаждения: SEFC фаза ~250 К и GEFC фаза ~280 К. Полевые зависимости, полученные при 4 К, позволяют охарактеризовать магнитное состояние как антиферромагнитное для SEFC и ферромагнитное для GEFC. Следует отметить, что для SEFC фазы гистерезис, присутствующий в полевой зависимости при 4 К, вырождается с изменением температуры до 300 К.

## Выводы

Впервые были синтезированы составы  $\text{Sm}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$  (SEFC) и  $\text{Gd}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$  (GEFC) со структурой перовскита. В отличие от  $a$  и  $c$  параметров, параметр  $b$  проявляет противоположную тенденцию изменения радиуса редкоземельного катиона в А-подрешетке исследуемых соединений со структурой перовскита. Более выраженная инверсия наблюдается для фазы SEFC и связана с магнитной анизотропией (коэрцитивная сила). Обнаружено, что SEFC и GEFC проявляют разные магнитные состояния при 4 К.

## Список источников

1. Effect of rare earth on structural, morphological, vibrational, magnetic and dielectric properties of  $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  (R = Nd, Eu) perovskites / L. Boudad [et al.] // J. Vacuum. 2022. Vol. 201. P. 111103.
2. Structural, morphological, spectroscopic, and dielectric properties of  $\text{SmFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  / L. Boudad [et al.] // Mater. Today: Proc. 2019. Vol. 13. P. 646–653.
3. Insight into the magnetization reversal and exchange bias in  $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  ceramics / L. Hou [et al.] // J. Phys. Chem. C. 2021. Vol. 125. P. 7950–7958.
4. Structural and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer study of  $\text{EuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  nanocrystalline particles / H. M. Widatallah [et al.] // Hyperfine Interact. 2012. Vol. 205. P. 101–104.
5. Structure and magnetic switching effect in iron-doped europium chromite ceramics / C. Li [et al.] // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 787. P. 463–468.
6. Structural, magnetic and  $^{151}\text{Eu}$  Mössbauer studies of mechanothesized nanocrystalline  $\text{EuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  particles / H. M. Widatallah [et al.] // Acta Mater. 2013. Vol. 61. P. 4461–4473.
7. Composition dependent magnetic and ferroelectric properties of hydrothermally synthesized  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ) perovskites / Y. Qiao [et al.] // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. P. 5930–5937.
8. High temperature dielectric investigation, optical and conduction properties of  $\text{GdFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  perovskite / L. Boudad [et al.] // J. Appl. Phys. 2020. Vol. 127. P. 174103.
9. Dash B. B., Ravi S. Structural, magnetic and electrical properties of Fe substituted  $\text{GdCrO}_3$  // Solid State Sci. 2018. Vol. 83. P. 192–200.
10. Investigation of Structural and Magnetic Properties of  $\text{GdFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  perovskite prepared by solid-state route / L. Boudad [et al.] // J. Supercond. Nov. Magnet. 2020. Vol. 33. P. 1365–1368.
11. Study on variable temperature Mössbauer spectra of  $\text{GdFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  perovskite / L. Liu [et al.] // Phase Transit. 2021. Vol. 94. P. 627–633.
12. Comparison of the dielectric and magnetocaloric properties of bulk and film of  $\text{GdFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  / J. Shi [et al.] // J. Appl. Phys. 2021. Vol. 129. P. 243904.
13. Spin reorientation and metamagnetic transitions in  $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  perovskites (R=Tb, Dy, Ho, Er) / J. P. Bolletta [et al.] // Phys. Rev. B. 2018. Vol. 98. P. 134417.
14. Red-ox behaviour in the  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3\pm\delta}\text{-CeO}_2$  system / E. Y. Konyshva [et al.] // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21. P. 15511–15520.
15. Konyshva E., Irvine J. T. In situ high-temperature neutron diffraction study of A-site deficient perovskites with transition metals on the B-sublattice and structure- conductivity correlation // Chem. Mater. 2011. Vol. 23. P. 1841–1850.
16. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. A. 1976. Vol. 32. P. 751–767.

## References

1. Boudad L., Taibi M., Belayachi W., Abd-Lefdil M., Sajieddine M. Effect of rare earth on structural, morphological, vibrational, magnetic and dielectric properties of  $\text{RFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_3$  (R = Nd, Eu) perovskites. Vacuum, 2022, Vol. 201, pp. 111103.

2. Boudad L., Taibi M., Belayachi A., Abd-Lefdil M. Structural, morphological, spectroscopic, and dielectric properties of  $\text{SmFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . *Materials Today: Proceedings*, 2019, Vol. 13, pp. 646–653.
3. Hou L., Shi L., Zhao J., Tong R., Xin Y. Insight into the Magnetization Reversal and Exchange Bias in  $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  Ceramics. *The Journal of Chemical Physics C*, 2021, Vol. 125, pp. 7950–7958.
4. Widatallah H. M., Al-Shahumi T. M. H., Gismelseed A. M., Klencsár Z., Al-Rawas A. D., Al-Omari I. A., Elzain M. E., Yousif A. A., Pekala M. Structural and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer study of  $\text{EuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  nanocrystalline particles. *Hyperfine Interact*, 2012, Vol. 205, pp. 101–104.
5. Li C., Barasa G. O., Zerihun G., Chen X., Yuan S. Structure and magnetic switching effect in iron-doped europium chromite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, Vol. 787, pp. 463–468.
6. Widatallah H. M., Al-Shahumi T. M., Klencsár Z., Pekala M., Gismelseed A. M., Al-Omari I. A., Al-Rawas A. D., Seifu D. Structural, magnetic and  $^{151}\text{Eu}$  Mössbauer studies of mechanosynthesized nanocrystalline  $\text{EuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  particles. *Acta Materialia*, 2013, Vol. 61, pp. 4461–4473.
7. Qiao Y., Zhou Y., Wang S., Yuan L., Du Y., Lu D., Che G., Che H. Composition dependent magnetic and ferroelectric properties of hydrothermally synthesized  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $0.1 \leq x \leq 0.9$ ) perovskites. *Dalton Transactions*, 2017, Vol. 46, pp. 5930–5937.
8. Boudad L., Taibi M., Belayachi W., Sajieddine M., Abd-Lefdil M. High temperature dielectric investigation, optical and conduction properties of  $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  perovskite. *Journal of Applied Physics*, 2020, Vol. 127, pp. 174103.
9. Dash B. B., Ravi S. Structural, magnetic and electrical properties of Fe substituted  $\text{GdCrO}_3$ . *Solid State Sciences*, 2018, Vol. 83, pp. 192–200.
10. Boudad L., Taibi M., Belayachi W., Edfouf Z., Cherkaoui El Moursli F., Regragui M., Abd-Lefdil M. Investigation of structural and magnetic properties of  $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  perovskite prepared by solid-state route. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2020, Vol. 33, pp. 1365–1368.
11. Liu L., Mo J., Chen H., Liu M., Xia Y., Peng A. Study on variable temperature Mössbauer spectra of  $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  perovskite. *Phase Transitions*, 2021, Vol. 94, pp. 627–633.
12. Shi J., Seehra M. S., Dang Y., Suib S. L., Jain M. Comparison of the dielectric and magnetocaloric properties of bulk and film of  $\text{GdFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ . *Journal of Applied Physics*, 2021, Vol. 129, pp. 243904.
13. Bolletta J. P., Pomiro F., Sánchez R. D., Pomjakushin V., Aurelio G., Maignan A., Martin C., Carbonio R. E. Spin reorientation and metamagnetic transitions in  $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  perovskites ( $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ). *Physical Review B*, 2018, Vol. 98, pp. 134417.
14. Konysheva E. Y., Francis S. M., Irvine J. T., Rolle A., Vannier R.-N. Red-ox behaviour in the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3+\delta}\text{-CeO}_2$  system. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, Vol. 21, pp. 15511–15520.
15. Konysheva E., Irvine J. T. In situ high-temperature neutron diffraction study of A-site deficient perovskites with transition metals on the B-sublattice and structure — conductivity correlation. *Chemistry of Materials*, 2011, Vol. 23, pp. 1841–1850.
16. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, 1976, Vol. 32, pp. 751–767.

### *Информация об авторах*

**Ю. В. Ермолаева** — студент, лаборант;

**М. М. Шарипова** — студент;

**Е. Ю. Конышева** — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;

**С. А. Упоров** — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

### *Information about the authors*

**J. V. Ermolaeva** — Undergraduate Student, Laboratory assistant;

**M. M. Sharipova** — Undergraduate Student;

**E. Yu. Konysheva** — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher;

**S. A. Uporov** — PhD (Physics and Mathematics), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья  
УДК 66.091:548.55:546.34'882  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.024

## ПОЛУЧЕНИЕ КРУПНОГАБАРИТНЫХ НЕФОТОРЕФРАКТИВНЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО ИЗ РАСПЛАВА

**Илья Николаевич Ефремов<sup>1</sup>, Ирина Викторовна Бирюкова<sup>2</sup>,  
Наталья Александровна Теплякова<sup>3</sup>, Михаил Николаевич Палатников<sup>4</sup>**

<sup>1–4</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия*

<sup>1</sup>*i.efremov@ksc.ru*

### Аннотация

Разработаны технологические подходы к получению крупногабаритных, диаметром 80 мм, монокристаллов ниобата лития  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ . Проведены исследования оптического качества монокристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ .

### Ключевые слова:

кристалл, ниобат лития, легирование, плотность микродефектов, пьезомодуль, монодоменизация

### Для цитирования:

Получение крупногабаритных нефоторефрактивных кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  методом Чохральского из расплава / И. Н. Ефремов, И. В. Бирюкова, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т.14, № 3. С. 132–137. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.024.

Original article

## OBTAINING LARGE-SIZED NON-PHOTOREFRACTIVE $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ CRYSTALS BY THE CHOKHRALSKY METHOD FROM A MELT

**Ilya N. Efremov, Irina V. Biryukova, Natalia A. Teplyakova, Mikhail N. Palatnikov**

<sup>1–4</sup>*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

### Abstract

Technological approaches have been developed to obtain large-sized, 80 mm diameter single crystals of lithium niobate  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ . Studies of the optical quality of  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  single crystals have been carried out.

### Keywords:

crystal, lithium niobate, doping, density of microdefects, piezomodule, monodomenization

### For citation:

Obtaining large-sized non-photorefractive  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  crystals by the Chokhralsky method from a melt / I. V. Efremov, I. V. Biryukova, N. A. Teplyakova, M. N. Palatnikov // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 132–137. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.024.

### Введение

Получение оптических материалов с контролируемыми оптическими свойствами на основе монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных нефоторефрактивными примесями (Zn, Mg) и обладающих высокой концентрационной и оптической однородностью, стойкостью к лазерному повреждению является важнейшим условием их применения в широком массовом производстве комплектующих для телекоммуникационного оборудования, при создании преобразователей лазерного излучения на периодически поляризованных структурах.

Немаловажным фактором при этом является возможность создания технологии выращивания методом Чохральского из расплава крупногабаритных легированных монокристаллов с однородным распределением примеси в объеме були, позволяющей получать материал с высокой воспроизводимостью оптических характеристик.

Кристаллы ниобата лития, легированные магнием ( $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ ), показали свою эффективность и уже используются в промышленном производстве, в то же время кристаллы ниобата лития легированные цинком ( $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ ), до сих пор не нашли коммерческого применения.

Предшественниками создания технологии получения крупногабаритных монокристаллов методом Чохральского являются проведенные ранее подробные исследования системы расплав-

кристалл-примесь  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  в широком концентрационном диапазоне расплава, при выращивании серий легированных монокристаллов диаметром 40 мм из расплава различной концентрации цинка. Благодаря методике, впервые примененной при получении серий монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  легированных рядом редкоземельных элементов (РЗЭ) [1], были исследованы особенности распределения примеси и определены с высокой точностью «пороговые» концентрации системы  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , а также получены базовые зависимости концентрации цинка в кристалле ( $C_{\text{кр}}$ ), оценочного коэффициента распределения ( $K_{\text{эфф}}$ ) от концентрации примеси в расплаве ( $C_p$ ) [2, 3]. Показано, что, несмотря на величину  $K_{\text{эфф}} < 1$ , при  $C_p < 5,5$  мол. % цинка в расплаве возможно получение монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , обладающих высокой концентрационной, оптической однородностью и нефоторефрактивными свойствами [3].

Таким образом, целью настоящей работы является исследование возможности получения однородных крупногабаритных монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  оптического качества из предварительно полученной легированной цинком шихты ниобата лития.

### Результаты исследований

На основании ранее проведенных исследований [2, 3] были определены оптимальные концентрации легирующей примеси (2,4 и 2,66 мас. % Zn) в исходной шихте.

Таблица 1

Технологические режимы выращивания крупногабаритных монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$

Технологические параметры процесса	Кристалл 1	Кристалл 2
Температурный градиент, град/см		1,4
Диаметр тигля, мм		120
Диаметр кристалла, мм		80
Длина цилиндрической части, мм	47	50
Скорость перемещения при выращивании цилиндрической части, мм/ч		0,9
Скорость роста при выращивании цилиндрической части, мм/ч		1,79
Скорость вращения при выращивании цилиндрической части, об/мин		12
Скорость приращения массы, г/мин		0,659
Скорость программного охлаждения град/час		50
Продолжительность естественного охлаждения теплового узла до комнатной температуры, ч		22

С целью повышения степени гомогенизации расплава  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и получения кристаллов, свободных от структурных дефектов (кольца, полосы роста), наблюдающихся у кристаллов, выращенных методом прямого легирования [3], была синтезирована ТВС (твердофазный синтез) шихта. Гранулированная шихта ниобата лития конгруэнтного состава ( $[\text{Li}_2\text{O}]/[\text{Nb}_2\text{O}_5] = 0,946$ ), легированная цинком, была получена методом синтеза-грануляции из смеси особо чистых  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{ZnO}$ . Предварительная подготовка карбоната лития, пентаоксида ниобия проводилась согласно работе [1]: оксид цинка марки ОСЧ предварительно отжигали при 650 °С в течение 6 ч. Расчет необходимого количества карбоната лития, обеспечивающего конгруэнтное соотношение основных компонентов, проводили с учетом содержания цинка в исходной смеси. После механоактивации реагентов в течение 24 ч в «пьяной бочке» смесь помещали в платиновый тигель и слегка подпрессовывали. Синтез-грануляцию смеси проводили в отжиговой печи ПВК 1,4-25 при температуре 1238 °С в течение 22 ч. Скорость нагрева смеси от 100 до 1238 °С составляла 400 °С/час.

В отличие от серий монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  малого диаметра (40 мм), полученных из расплава методом Чохральского на модернизированной ростовой установке «Кристалл-2», оснащенной тиристорным генератором (рабочая частота 8 кГц), выращивание крупногабаритных

монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  проводилось на ростовой установке индукционного типа «Гранат», оснащенной системой автоматического контроля диаметра и тиристорным генератором с рабочей частотой 2,5 кГц

Для выращивания крупногабаритных (диаметром 80 мм) легированных цинком кристаллов на установке «Гранат», было синтезировано по 3,5 кг шихты каждой концентрации (2,66 и 2,4 мас. % Zn в исходной шихте).

Далее была произведена сборка теплового узла, измерен температурный градиент тепловой зоны, определены технологические режимы выращивания кристаллов в новых условиях.

Величина осевого температурного градиента непосредственно над расплавом составила 1,4 °C/см, осевой температурный градиент в области послеростового отжига составил 0,5 °C/см.

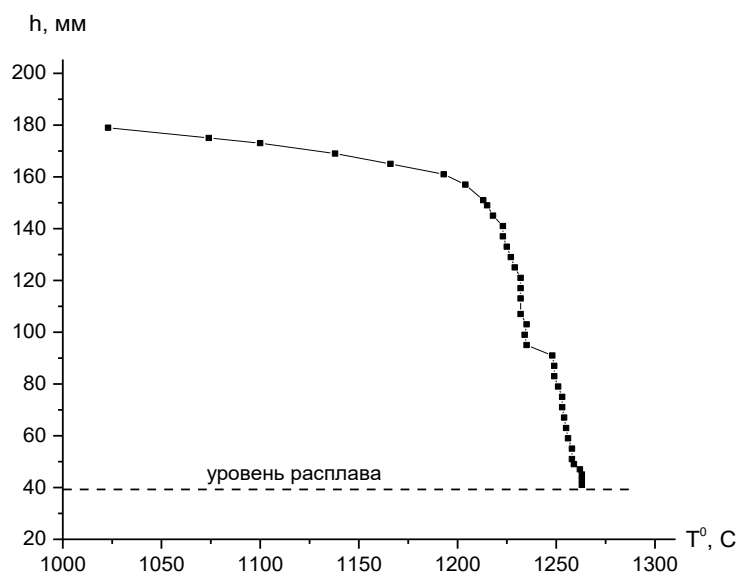


Рис. 1. Температурный градиент теплового узла

Таблица 2

Концентрации легирующих примесей в монокристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ , эффективный коэффициент распределения

Номер кристалла	[Zn] в расплаве, мас. %	[Zn] в кристалле, мас. %		$K_{эф}$
		конус	торец	
1	2,66	2,18	2,09	0,82
2	2,4	2,05	2,04	0,85

В результате работы были выращены два кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  с диаметром цилиндрической части 80 мм. Сведения о концентрации легирующей примеси в расплаве и кристалле и об эффективном коэффициенте распределения даны в табл. 2.

С целью формирования монокристаллического состояния выращенных кристаллов был проведен высокотемпературный электродиффузионный отжиг (ВТЭДО, монокристаллизация) образцов в установке «Лантан» путем приложения постоянного электрического тока при охлаждении образцов в температурном интервале 1232,5...742 °C. Контроль результатов монокристаллизации полученных кристаллов осуществлялся методом исследования статического пьезоэлектрического эффекта. Структура установки и методика измерений описаны в работе [4].

На рис. 2 приведены зависимости  $Q_p(F)$  для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ . Каждая из представленных зависимостей получена в серии из трех измерений. Подобранные режимы монокристаллизации выращенных кристаллов позволили получить отчетливый пьезоэлектрический эффект (зависимости 1, 2), что обусловлено появлением устойчивой униполярности легированных кристаллов ниобата лития.

Оптическое качество монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  оценивали по количеству центров рассеяния, обусловленных дефектами структуры и внутренними напряжениями, возникающими в процессе роста

и последующей технологической обработки, а также присутствием примесных катионов. Описание установки и методика измерений приведены в [5]. Полученные расчетным путем значения плотности микродефектов кристалла 1 (2,66 мас. % Zn) и кристалла 2 (2,4 мас. % Zn) равняются  $5,1 \cdot \text{см}^{-3}$  и  $4,5 \cdot \text{см}^{-3}$  соответственно, что согласуется с оптическим качеством данных образцов.

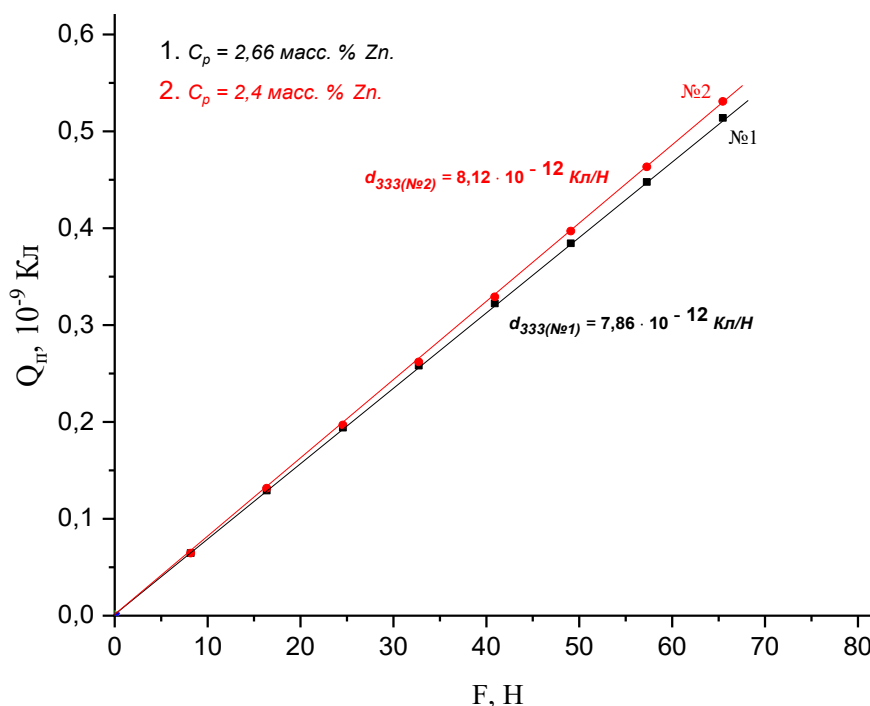


Рис. 2. Зависимости  $Q_p(F)$  для  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$

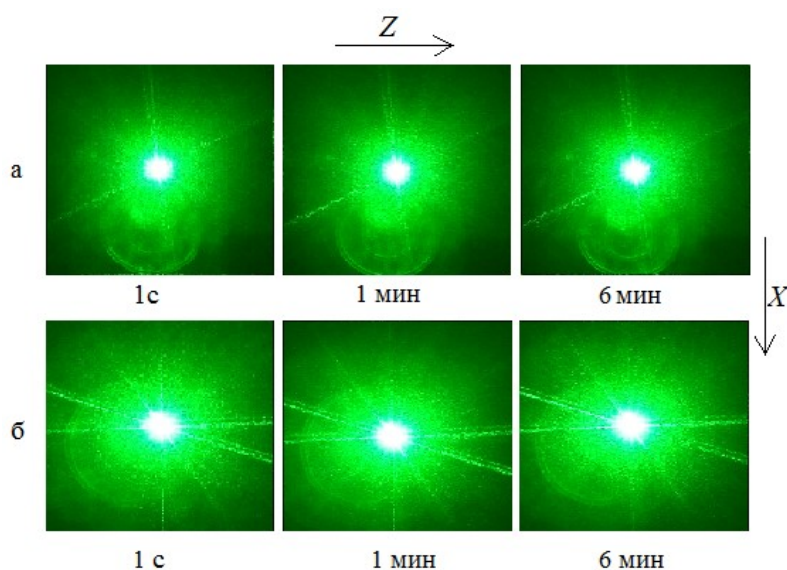
В экспериментах по фотоиндуцированному рассеянию света (ФИРС) в полученных кристаллах вектор напряженности  $E$  электрического поля лазерного излучения параллелен полярной оси  $Z$  кристалла, лазерный луч направлен вдоль оси  $Y$  (рис. 3).

В исследованных кристаллах 1 и 2 фоторефрактивный отклик отсутствует. Картины рассеяния не изменяются во времени и сохраняют форму на протяжении всего эксперимента. Даже при мощности возбуждающего излучения в 160 мВт индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах.

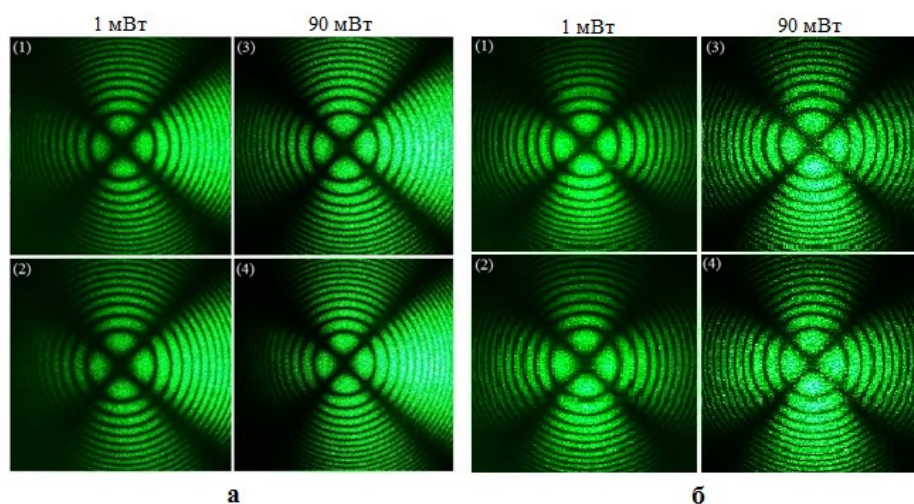
Были проведены исследования коноскопических картин полученных кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ . Для исследованных образцов при сканировании по плоскости входной грани получены незначительно различающиеся коноскопические картины (рис. 4), соответствующие коноскопическим картинам одноосного кристалла хорошего оптического качества. В то же время имеющиеся незначительные признаки аномальной оптической двуосности могут указывать на незначительную оптическую неоднородность исследованных кристаллов по объему. Признаки аномальной оптической двуосности для обоих кристаллов незначительные, проявляются в вытягивании «мальтийского» креста в вертикальном направлении от центра, что соответствует направлению деформации оптической индикатрисы кристалла. Разрыва «мальтийского» креста в центре не наблюдается. Изохромы сохраняют круговую симметрию.

При увеличении мощности лазерного излучения до 90 мВт дополнительных искажений коноскопической картины не наблюдается, что указывает на отсутствие фоторефрактивного отклика исследованного кристалла и подтверждается результатами исследования картин ФИРС (рис. 3). Коноскопические картины исследованных кристаллов в целом указывают на их достаточно хорошее оптическое качество.





**Рис. 3.** Картины ФИРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ :  
 а — кристалл 1 (2,66 мас. % Zn); б — кристалл 2 (2,4 мас. % Zn);  $X\text{-}Y\text{-}Z = 10\text{-}6\text{-}8$ ;  $\lambda$  — 532 нм;  $P$  — 160 мВт



**Рис. 4.** Коноскопические картины кристаллов:  
 а — кристалл 1; б — кристалл 2;  $\lambda$  — 532 нм;  $P$  — 1 и 90 мВт

### Выводы

Разработана и изготовлена конструкция теплового узла, обеспечивающая малый осевой температурный градиент на границе раздела фаз и в зоне послеростового отжига — 1,4 и 0,5 град/см. соответственно. Подобраны технологические режимы выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  диаметром 80 мм. Из гранулированной шихты ниобата лития конгруэнтного состава, легированной цинком, выращены два кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  с диаметром цилиндрической части 80 мм. Определены оптимальные режимы отжига и монодоменизации для данных кристаллов. Результаты проведенных исследований показали высокую степень монодоменности и хорошее оптическое качество полученных образцов.

### Список источников

1. Бирюкова И. В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дис. ... канд. тех. наук. Апатиты, 2005. 132 с.

2. Выращивание сильнолегированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  «Zn» / М. Н. Палатников [и др.] // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 4. С. 428–432.
3. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников [и др.]; ФАНО России; КНЦ ИХТРЭМС. Апатиты, 2017.
4. Методы контроля степени униполярности крупногабаритных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  / М. Н. Палатников [и др.] // Приборы и техника эксперимента. 2020. № 3. С. 104–108.
5. Получение и исследование монокристалла ниобата лития, легированного бором / С. М. Маслобоева [и др.] // Неорганические материалы. 2020. Т. 56, № 11. С. 1208–1214.

#### References

1. Biryukova I. V. *Vysokotemperaturnyj sintez i modifikaciya svojstv segnetoelektricheskikh monokristallov i shihty niobata i tantalata litiya*. Diss. kand. tekh. nauk [High-temperature synthesis and modification of the properties of ferroelectric single crystals and charge of lithium niobate and tantalate]. [Dr. Sci. (Psychology) PhD (Engineering) diss.]. Apatity, 2005, 132 p.
2. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Efremov V. V., Kravchenko O. E., Skiba I.V., Sidorov N. V., Efremov I. N. Vyrashchivanie sil'nolegированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  «Zn» [Growth of strongly doped crystals of  $\text{LiNbO}_3$  «Zn»]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2015, Vol. 51, No. 4, pp. 428–432. (In Russ.).
3. Palatnikov M., Sidorov N., Makarova O., Biryukova I. *Fundamental'nye aspekty tekhnologii sil'no legirovannykh kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of the technology of strongly doped lithium niobate crystals]. Apatity, 2017.
4. Palatnikov M., Sandler V., Sidorov N., Efremov I., Makarova O. *Metody kontrolya stepeni unipolyarnosti krupnogabaritnykh kristallov  $\text{LiNbO}_3$*  [Methods for controlling the degree of unipolarity of large-sized  $\text{LiNbO}_3$  crystals]. *Pribory i tekhnika eksperimenta* [Instruments and experimental techniques], 2020, No. 3, pp. 104–108. (In Russ.).
5. Masloboeva S., Efremov I., Biryukova I., Palatnikov M. *Poluchenie i issledovanie monokristalla niobata litiya, legirovannogo borom* [Preparation and investigation of a boron-doped lithium niobate single crystal]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2020, Vol. 56, No. 11, pp. 1208–1214. (In Russ.).

#### Информация об авторах

**И. Н. Ефремов** — младший научный сотрудник;

**И. В. Бирюкова** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

**Н. А. Теплякова** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

**М. Н. Палатников** — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

#### Information about the authors

**I. N. Efremov** — Junior Researcher;

**I. V. Biryukova** — PhD (Engineering), Senior Researcher;

**N. A. Teplyakova** — PhD (Engineering), Senior Researcher;

**M. N. Palatnikov** — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 12.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 12.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья  
УДК 541.6:661.74  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.025

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА ТЕРМОЛИЗОМ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ

**Анастасия Олеговна Зарубина<sup>1</sup>, Владимир Анатольевич Жинжило<sup>2</sup>, Игорь Ефимович Уфлянд<sup>3</sup>**

<sup>1–3</sup>Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>1</sup>karginova@sfnu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9340-3252>

<sup>2</sup>i06993@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8423-7205>

<sup>3</sup>ieuflyand@sfnu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7164-8168>

### Аннотация

Непосредственным взаимодействием непредельных моно- и дикарбоновых кислот с нитратом серебра получен ряд новых металлосодержащих мономеров. Изучение их термических свойств показало, что термоллиз протекает в две или три (для кристаллогидратов) стадии. Конечные продуктами термоллиза являются наноконкомпозиты серебра, содержащие наночастицы металлического серебра, стабилизированные углеродной матрицей. Частицы серебра располагаются в объекте относительно равномерно, амплитуда при сканировании в заданном направлении позволяет констатировать, что частицы имеют форму, близкую к сферической, при этом часть крупных частиц (около 30 нм) представляет собой агрегаты более мелких частиц, образовавшихся при термоллизе.

### Ключевые слова:

металлосодержащий мономер, термоллиз, термическая полимеризация, металлополимерный наноконкомпозит

### Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 22-13-00260.

### Для цитирования:

Зарубина, А. О. Получение наноконкомпозитов серебра термоллизом металлосодержащих мономеров / А. О. Зарубина, В. А. Жинжило, И. Е. Уфлянд // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 138–142. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.025.

Original article

## PREPARATION OF SILVER NANOCOMPOSITES BY THERMOLYSIS OF METAL-CONTAINING MONOMERS

**Anastasiya O. Zarubina<sup>1</sup>, Vladimir A. Zhinzilo<sup>2</sup>, Igor E. Uflyand<sup>3</sup>**

<sup>1–3</sup>Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

<sup>1</sup>karginova@sfnu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9340-3252>

<sup>2</sup>i06993@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8423-7205>

<sup>3</sup>ieuflyand@sfnu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7164-8168>

### Abstract

A number of new metal-containing monomers have been obtained by direct interaction of unsaturated mono- and dicarboxylic acids with silver nitrate. The study of their thermal properties showed that thermolysis proceeds in two or three (for crystalline hydrates) stages. The end products of thermolysis are silver nanocomposites containing metallic silver nanoparticles stabilized by a carbon matrix. Silver particles are located relatively evenly in the object, the amplitude during scanning in a given direction allows us to state that the particles have a shape close to spherical, while some of the large particles, about 30 nm, are aggregates of smaller particles formed during thermolysis.

### Keywords:

metal-containing monomer, thermolysis, thermal polymerization, metal-polymer nanocomposite

### Funding:

the article was supported from Russian Science Foundation, grant No. 22-13-00260.

### For citation:

Zarubina, A. O. Preparation of silver nanocomposites by thermolysis of metal-containing monomers / A. O. Zarubina, Zhinzilo V. A., Uflyand I. E. // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 138–142. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.025.

### Введение

В последние годы металлополимерные наноконкомпозиты стали предметом интенсивных исследований с точки зрения фундаментальных аспектов структуры и функциональных свойств [1].

Интерес к таким материалам обусловлен уникальным сочетанием привлекательных физико-химических свойств наночастиц (НЧ) металлов, их оксидов, карбидов или халькогенидов с пленкообразующими, механическими и другими характеристиками полимеров. Перспективным одностадийным методом конструирования функциональных металлополимерных нанокомпозитов является подход, основанный на (со)полимеризации и превращениях металлосодержащих мономеров (МСМ) [2]. МСМ представляют собой комплексы металлов, содержащие кратные связи, способные вступать в реакции (со)полимеризации [3, 4]. Это направление исследований очень интенсивно развивается в последние годы, поскольку может быть лучшим воплощением идеи стабилизации наночастиц *in situ*.

Наиболее широко МСМ изучены на примере непредельных карбоксилатов металлов, простейшими представителями которых являются акрилаты металлов [5]. Соли серебра (I) на основе карбоновых кислот в последнее время стали объектом повышенного внимания исследователей в области супрамолекулярной химии, инженерии кристаллов и химии координационных полимеров [6, 7]. Кроме того, они обладают антимикробным и противогрибковыми свойствами, что делает их объектами изучения биохимиков и фармакологов [8].

Ранее мы описали использование НЧ серебра в анализе галогенидов [9, 10]. В продолжение этих исследований данная работа посвящена синтезу и термолизу ненасыщенных карбоксилатов серебра, а также изучению состава и строения образующихся серебросодержащих нанокомпозитов.

### Результаты исследований

В настоящем исследовании нами получена и охарактеризована серия непредельных моно- и дикарбоксилатов серебра на основе акриловой (AgAcrylate), коричной (AgCinnamate), малеиновой (AgMaleate), итаконовой (AgItaconate), фумаровой (AgFumarate), транс, транс-муконовой (AgMuconate) и ацетилендикарбоновой (AgAcetylenedicarboxylate) кислот. Общая методика синтеза непредельных моно- и дикарбоксилатов серебра основана на непосредственном взаимодействии водных растворов нитрата серебра и соответствующей непредельной кислоты с добавлением гидроксида натрия для увеличения выхода конечного продукта. Данные элементного анализа и характеристика полученных соединений представлены в таблице.

Результаты элементного анализа и характеристика ненасыщенных моно- и дикарбоксилатов серебра

Образец (предполагаемая формула)	Содержание элементов [мас. %] (найденное/рассчитанное)			Температура плавления $t$ , °C
	C	H	Ag	
AgAcrylate ( $C_3H_3O_2Ag$ )	20,4	1,8	60,2	При 80–83 °C начинается полимеризация во фронтальном режиме с последующим разложением
AgCinnamate ( $C_9H_7O_2Ag$ )	42,4	2,8	45,21	85 °C — незначительное изменение цвета, 225 °C — полимеризация во фронтальном режиме
AgItaconate ( $C_5H_4O_4Ag_2$ )	17,5	1,17	62,5	До 218 °C изменение окраски с белой на коричневую и далее почернение без признаков плавления
AgMaleate ( $C_4H_2O_4Ag_2$ )	14,8	0,42	65,77	До 115 °C устойчив, далее чернеет с выделением газа
AgFumarate ( $C_4H_2O_4Ag_2$ )	14,6	0,55	65,92	До 180 °C без изменений, далее, до 300 °C, почернение
AgMuconate ( $C_6H_4O_4Ag_2$ )	20,6	1,45	60,52	При 250 °C изменение окраски с белого цвета на светло-коричневый и далее, до 300 °C, не претерпевает никаких изменений
AgAcetylenedicarboxylate ( $C_4O_4Ag_2$ )	14,9	–	66,1	При 115 °C происходит взрыв

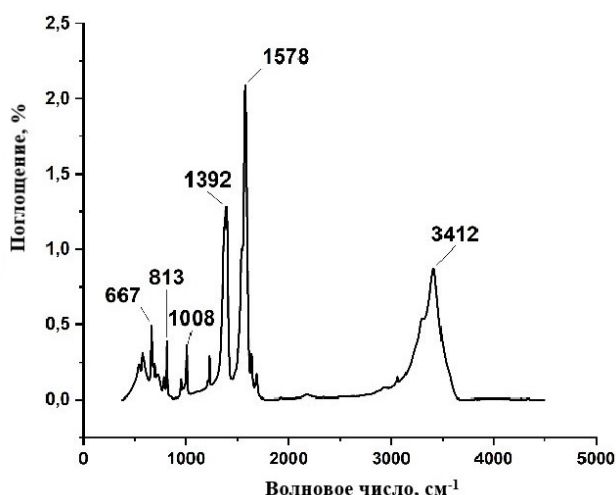


Рис. 1. ИК-спектр AgMaleate

Для подтверждения структуры ненасыщенных моно- и дикарбоксилатов серебра были использованы методы ИК-Фурье спектроскопии, ТГА и ДСК. Так, в ИК-спектре AgMaleate (рис. 1) полоса  $3412\text{ см}^{-1}$  соответствует кристаллизационной воде, полосы при  $1392$  и  $1578\text{ см}^{-1}$  относятся к симметричным и асимметричным колебаниям карбоксильной группы. Полученное значение  $\Delta\nu$  составляет  $186\text{ см}^{-1}$ , что может свидетельствовать о бидентатном способе координации связи металл-карбоксильная группа (симметрия  $C_{2v}$ ) [11].

Термограмма AgMaleate представлена на рис. 2. Термическая эволюция протекает в три стадии. На первом этапе наблюдается потеря массы  $11\%$  в интервале температур  $225\text{--}262\text{ °C}$  (красная линия). Уменьшение массы можно

объяснить дегидратацией соединения, что удовлетворительно согласуется с теоретическим расчетом ( $9,8\%$ ). Вторая стадия начинается практически сразу после стадии дегидратации и протекает в интервале температур  $263,2\text{--}307,96\text{ °C}$ . Здесь наблюдается интенсивное газовыделение и создается впечатление образования в сосуде «кипящего твердого слоя», сопровождающееся взрывным выделением части продукта термоллиза в интервале температур  $290\text{--}300\text{ °C}$ . Потеря массы на этой стадии термоллиза составляет  $15,93\%$ , что объясняется полным декарбоксилированием и также удовлетворительно коррелирует с теоретическим расчетом ( $15,27\%$ ) (желтая линия). Третья стадия связана с глубокими деструктивными процессами и характеризуется незначительной потерей массы ( $2,92\%$ ) в широком диапазоне температур  $309\text{--}600\text{ °C}$  (розовая линия).

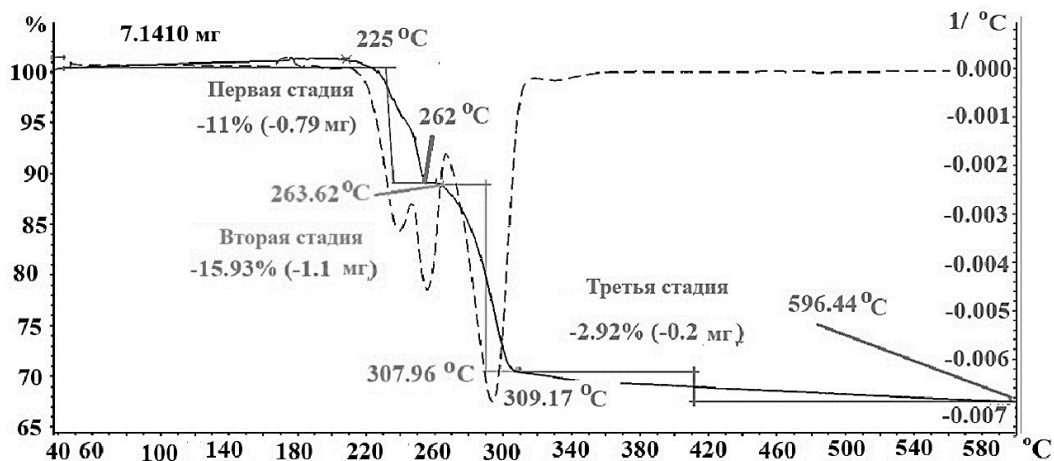


Рис. 2. Термограмма AgMaleate

Таким образом, термоллиз ненасыщенных карбоксилатов серебра протекает в три стадии: дегидратация, полимеризация и декарбоксилирование образующегося металлополимера. На основании результатов масс-спектров газообразных продуктов можно утверждать, что термическая полимеризация инициируется по механизму Бородина — Хундикера: начальное легкое декарбоксилирование приводит к образованию карбоксилатных радикалов, что, в свою очередь, вызывает полимеризацию и образование дальнейшего полимера. Третий этап разложения демонстрирует более глубокое разложение комплекса. При нагревании образца в интервале температур от  $263$  до  $286\text{ °C}$  происходит относительно медленное выделение газа, что соответствует не более  $10\%$  термической деструкции вещества. В очень узком диапазоне от  $288$  до  $298\text{ °C}$

происходит взрывное выделение углекислого газа, соответствующее разложению почти 80 % исходно взятого вещества, а затем снова наблюдается низкая интенсивность газовыделения. Энергия активации процесса, рассчитанная графическим методом, составляет 589 кДж/моль.

Термолиз ненасыщенных карбоксилатов серебра проводили в двух режимах — твердофазный термолиз и термолиз в ксилоле. Продукты твердофазного термолиза МСМ представляют собой черные сыпучие порошки, которые были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, РФА, СЭМ, ПЭМ и АСМ. На СЭМ-изображении продукта термолиза AgMaleate (рис. 3а) визуализируются как свободно лежащие, так и находящиеся в углеродсодержащей матрице частицы серебра, преимущественно сферической формы, размером 6,5–82,4 нм. Данные РФА продукта термолиза AgMaleate (рис. 3б) показывают, что продукт термолиза содержит металлическое серебро. Расчет размера кристаллитов серебра по формуле Дебая — Шеррера дает значения 7,4, 8,6, 11,3, 27,5 и 43,8 нм. На ПЭМ-изображении визуализируются сферические частицы серебра, расположенные в строге углеродного материала. Топографически частицы серебра располагаются в объекте относительно равномерно, амплитуда при сканировании в заданном направлении позволяет констатировать, что частицы имеют форму, близкую к сферической, при этом часть крупных частиц — около 30 нм — представляет собой агрегаты более мелких частиц, образовавшихся при термолизе.

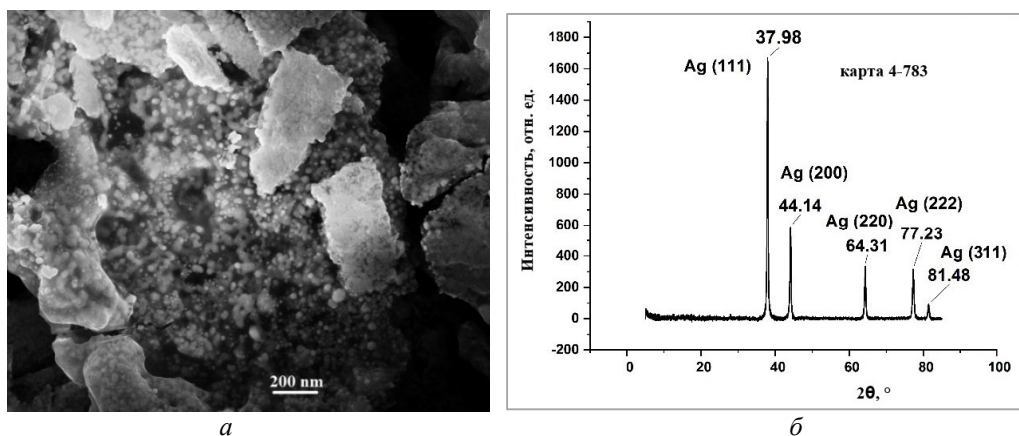


Рис. 3. СЭМ-изображение (а) и дифрактограмма (б) образца продукта термолиза AgMaleate

## Выводы

В настоящей работе разработаны методики синтеза широкого ряда ненасыщенных моно- и дикарбоксилатов серебра. Анализ полученных данных показывает, что термолиз карбоксилатов серебра приводит к образованию нанокмозитов, содержащих наночастицы серебра, равномерно распределенные в стабилизирующей углеродной матрице. Полученные наноматериалы характеризуются стабильностью во времени, то есть при их длительном хранении не происходит изменений химического состава, размера и формы наночастиц. Предлагаемый метод получения нанокмозитов прост, мягок и дешев, что делает его очень подходящим для крупномасштабного производства. Установлено, что размер кристаллитов серебра, полученных твердофазным термолизом, колеблется от 7,4 до 43,8 нм.

## Список источников

1. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Preparation of metal-polymer nanocomposites by chemical reduction of metal ions: functions of polymer matrices // *J. Polym. Res.* 2018. Vol. 25. P. 255.
2. Джардималиева Г. И., Уфлянд И. Е., Жинжило В. А. Металлополимерные нанокмозиты на основе металлосодержащих мономеров (обзор) // *Изв. РАН. Сер. Химическая.* 2022. № 10. С. 2052–2075.
3. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Metal chelate monomers as precursors of polymeric materials // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2016. Vol. 26. P. 1112–1173.
4. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Review: recent advances in the chemistry of metal chelate monomers // *J. Coord. Chem.* 2017. Vol. 70. P. 1468–1527.
5. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Conjugated Thermolysis of Metal Containing Monomers: Toward Core-Shell Nanostructured Advanced Materials // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2020. Vol. 30. P. 88–110.

6. In-situ synthesis of 3D printable mono- and Bi-metallic (Cu/Ag) nanoparticles embedded polymeric structures with enhanced electromechanical properties / I. Aktitz [et al.] // *Polym. Test.* 2020. Vol. 90. P. 106724.
7. Special Resins for Stereolithography: In Situ Generation of Silver Nanoparticles / G. Taormina [et al.] // *Polymers.* 2018. Vol. 10. P. 212.
8. Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of Two Silver(I) trans-Cinnamate Complexes as Urease Inhibitors / X. Li [et al.] // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2014. Vol. 640. P. 423–428.
9. Silver Itaconate as Single-Source Precursor of Nanocomposites for the Analysis of Chloride Ions / T. S. Kolesnikova [et al.] // *Materials.* 2022. Vol. 15. P. 8376.
10. Preparation of Ag/C Nanocomposites Based on Silver Maleate and Their Use for the Analysis of Iodine Ions / I. E. Uflyand [et al.] // *J. Compos. Sci.* 2022. Vol. 6. P. 384.
11. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry.* 6th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2009. P. 407.

## References

1. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Preparation of metal-polymer nanocomposites by chemical reduction of metal ions: functions of polymer matrices. *Journal of Polymer Research*, 2018, Vol. 25, pp. 255.
2. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E., Zhinzhiro V. A. Metallopolimernye nanokompozity na osnove metallosoderzhashchih monomerov (obzor) [Metal-polymer nanocomposites based on metal-containing monomers]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya Himicheskaya* [Proceedings of the Academy of Sciences. Chemical Series], 2022, Vol. 71 (10), pp. 2052–2075. (In Russ.).
3. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Metal chelate monomers as precursors of polymeric materials. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2016, Vol. 26, pp. 1112–1173.
4. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Review: recent advances in the chemistry of metal chelate monomers. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2017, Vol. 70, pp. 1468–1527.
5. Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Conjugated Thermolysis of Metal Containing Monomers: Toward Core-Shell Nanostructured Advanced Materials. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, Vol. 30, pp. 88–110.
6. Aktitz I., Varol R., Akkurt N., Saraç M. F. In-situ synthesis of 3D printable mono- and Bi-metallic (Cu/Ag) nanoparticles embedded polymeric structures with enhanced electromechanical properties. *Polymer Testing*, 2020, Vol. 90, p. 106724.
7. Taormina G., Sciancalepore C., Bondioli F., Messori M. Special Resins for Stereolithography: In Situ Generation of Silver Nanoparticles. *Polymers*, 2018, Vol. 10, p. 212.
8. Li X., Wang Y., Li Y., Gou Y., Wang Q. Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of Two Silver(I) trans-Cinnamate Complexes as Urease Inhibitors. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2014, Vol. 640, pp. 423–428.
9. Kolesnikova T. S., Zarubina A. O., Gorbunova M. O., Zhinzhiro V. A., Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Silver Itaconate as Single-Source Precursor of Nanocomposites for the Analysis of Chloride Ions. *Materials*, 2022, Vol. 15, p. 8376.
10. Uflyand I. E., Gorbunova M. O., Zhinzhiro V. A., Kolesnikova T. S., Zarubina A. O., Baimuratova R. K., Dzhardimalieva G. I. Preparation of Ag/C Nanocomposites Based on Silver Maleate and Their Use for the Analysis of Iodine Ions. *Journal of Composites Science*, 2022, Vol. 6, p. 384.
11. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry.* Hoboken, NJ, Wiley, 2009, 407 p.

## Информация об авторах

**А. О. Зарубина** — ассистент;

**В. А. Жинжило** — кандидат химических наук, доцент;

**И. Е. Уфлянд** — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой.

## Information about the authors

**A. O. Zarubina** — Assistant;

**V. A. Zhinzhiro** — PhD (Chemistry), assistant professor;

**I. E. Uflyand** — Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of department.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья  
УДК 543.54; 544.72  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.026

## ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ИОНАМИ $Al^{3+}$ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

**Андрей Иванович Иванец<sup>1</sup>, Дарья Витальевна Печёнка<sup>2</sup>,  
Владимир Геннадьевич Прозорович<sup>3</sup>, Татьяна Федоровна Кузнецова<sup>4</sup>**  
<sup>1–4</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Республики Беларусь, г. Минск  
<sup>1</sup>andreiivanets@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3053-317X>  
<sup>2</sup>d.pecheoncka2013@yandex.by  
<sup>3</sup>vladimirprozorovich@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-6532-9427>  
<sup>4</sup>tatyana.fk@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8598-2079>

### Аннотация

В работе представлены результаты введения ионов  $Al^{3+}$  в структуру Li-Mn шпинели состава  $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$ . Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота установлено, что допирование ионами  $Al^{3+}$  увеличивает ее удельную поверхность в 1,9–7,6 раза, а объем пор в 9,5 раза. Методом сканирующей электронной микроскопии доказано, что увеличение концентрации вводимых ионов  $Al^{3+}$  сопровождается разграничением двух видов частиц по форме, при этом крупные объемные агломераты имеют пластинчатую форму.

### Ключевые слова:

допирование, ион алюминия, текстурные свойства, морфология

### Финансирование:

БРФФИ № X21УЗБГ-013 от 15 ноября 2021 г. «Высокоселективные адсорбенты ионов лития на основе модифицированных Li-Mn шпинелей: золь-гель синтез, структура и адсорбционные свойства».

### Для цитирования:

Влияние допирования ионами  $Al^{3+}$  на адсорбционные свойства оксидов  $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$  со структурой шпинели / А. И. Иванец, Д. В. Печёнка, В. Г. Прозорович, Т. Ф. Кузнецова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 143–147. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.026.

Original article

## EFFECT OF DOPING WITH $Al^{3+}$ IONS ON ADSORPTION PROPERTIES $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$ OXIDES WITH SPINEL STRUCTURE

**Andrei I. Ivanets<sup>1</sup>, Darya V. Pecheoncka<sup>2</sup>, Vladimir G. Prozorovich<sup>3</sup>, Tatyana F. Kouznetsova<sup>4</sup>**  
<sup>1–4</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Republic of Belarus, Minsk  
<sup>1</sup>andreiivanets@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3053-317X>  
<sup>2</sup>d.pecheoncka2013@yandex.by  
<sup>3</sup>vladimirprozorovich@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-6532-9427>  
<sup>4</sup>tatyana.fk@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8598-2079>

### Abstract

This paper presents results adding ions  $Al^{3+}$  into structure of Li-Mn spinel with composition  $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$ . It has been established that doping with  $Al^{3+}$  ions leads to a noticeable increase in the specific surface area by 1,9–7,6 times and the increase of the pore volume by 9,5 times by comparison no doped spinel. Using scanning electron microscopy, it was proved that an increase in the concentration of introduced  $Al^{3+}$  ions is accompanied by a differentiation of two types of particles in shape, while the shape of large bulk agglomerates resembles a lamellar one.

### Keywords:

doping, aluminum ion, textural properties, morphology

### Funding:

BRFFR No. Kh21UZBG-013 dated November 15, 2021 “Highly selective adsorbents of lithium ions based on modified Li-Mn spinels: sol-gel synthesis, structure and adsorption properties”.

### For citation:

Effect of doping with  $Al^{3+}$  ions on adsorption properties  $Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$  oxides with spinel structure / A. I. Ivanets, D. V. Pecheoncka, V. G. Prozorovich, T. F. Kouznetsova // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 143–147. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.026.



## Введение

Адсорбционная емкость Li-Mn шпинели при ее допировании ионами металлов, как правило, возрастает по сравнению с недопированной структурой, что обусловлено повышением устойчивости кристаллической структуры и изменением текстурных характеристик образцов. Согласно литературным данным, адсорбционная емкость относительно ионов лития Li-Mn шпинелей, допированных ионами 0,5 М  $\text{Sb}^{3+}$  или 0,1 М  $\text{Fe}^{3+}$ , составляет 33,23 и 28 мг/г соответственно. При этом адсорбционная емкость недопированной Li-Mn шпинели состава  $\text{Li}_2\text{MnO}_4$  равна 20 мг/г, что в два раза ниже значения аналогичной величины допированной шпинели [1]. Такой эффект наблюдается также при введении ионов  $\text{Al}^{3+}$  в структуру шпинели состава  $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ . Шпинель состава  $\text{Li}_{1,6}\text{Al}_x\text{Mn}_{1,6-x}\text{O}_4$  показывает адсорбционную емкость 27,66 мг/г, а после пяти циклов десорбции-адсорбции ионов — 19,5 мг/г с растворением марганца до 3,17 % [2]. Увеличение сорбционной емкости и понижение растворимости марганца достигается за счет замещения  $\text{Mn}^{3+}$  на  $\text{Mn}^{4+}$  и образования Mn-O с большей энергией связи.

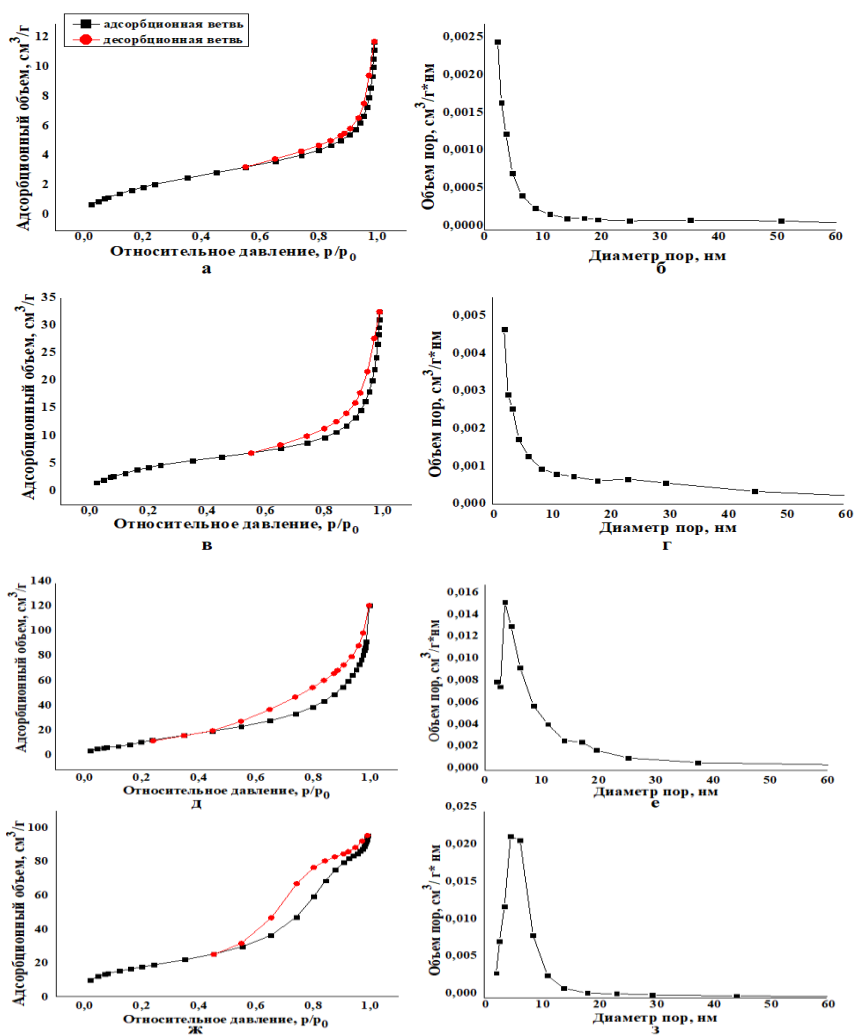
Цель работы — изучение влияния допирования ионами  $\text{Al}^{3+}$  шпинелей состава  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_x\text{Mn}_{(1,67-x)}\text{O}_4$  при  $0 \leq x < 0,9$  на их текстурные и адсорбционные свойства.

## Результаты исследования

Образцы шпинелей  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_x\text{Mn}_{(1,67-x)}\text{O}_4$  получали золь-гель методом. Для синтеза использовали водные растворы солей  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , которые смешивали в заданном соотношении для получения оксидов состава  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_x\text{Mn}_{(1,67-x)}\text{O}_4$ . Далее вносили навеску лимонной кислоты в расчете 2 моль на 0,05 моль ( $\text{Mn}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ ). Полученный раствор упаривали при 90 °С до образования густого геля, который высушивали в течение 5 ч при 140 °С, затем полученный порошок прокаливали в лабораторной печи на воздухе при 600 °С. Образцы, отмытые дистиллированной водой, изучали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020MP. Морфологию поверхности и химический состав образцов Li-Al-Mn шпинели исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV при ускоряющем напряжении 20 кВ с приставкой для рентгеновского энергодисперсионного анализа JED-2201 (JEOL, Япония).

Необратимые изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцами исходной и допированной ионами алюминия шпинелей (рис. 1а, в) имеют достаточно узкие петли капиллярно-конденсационного гистерезиса типа НЗ (характерные для клиновидных или щелевидных мезопор) и по этому признаку они соответствуют типу II изотерм, присущему непористым или макропористым твердым телам, согласно IUPAC [3]. Вся адсорбционная ветвь петли НЗ имеет ту же форму, что и изотерма типа II, характерная для макропористых и непористых тел. Обратимыми являются только начальные участки изотерм на рис. 1а, в. Характер измеренных изотерм типа II связан с замедленной капиллярной конденсацией в достаточно крупных мезо- или макропорах, не полностью заполняемых адсорбатом. С учетом приведенных в таблице малых значений общего объема пор образцов (0,02–0,19  $\text{см}^3/\text{г}$ ), по Гурвичу, и аналогии адсорбционных ветвей изотерм с обратимой изотермой типа II правомерен вывод о формировании крупномезо- или макропористой структуры в исходной шпинели и шпинели состава  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_{0,1}\text{Mn}_{1,57}\text{O}_4$ , допированной алюминием. У этих образцов отсутствуют максимумы распределения в мезопористой области  $2 \leq D \leq 50$  нм (рис. 1б, г). Лишь для допированных шпинелей составов  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_{0,6}\text{Mn}_{1,07}\text{O}_4$  (рис. 1д) и  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_{0,9}\text{Mn}_{0,77}\text{O}_4$  (рис. 1ж) наблюдаются необратимые изотермы типа IV (а), присущие мезопористым адсорбентам, и мономодальные распределения мезопор по размерам с преобладающим диаметром мезопор около 5–6 нм (рис. 1е и з соответственно).

Удельная поверхность всех полученных образцов слабо развита и имеет значения менее 100  $\text{м}^2/\text{г}$ . Наиболее развитой удельной поверхностью из рассчитанных методом БЭТ обладает образец состава  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_{0,9}\text{Mn}_{0,77}\text{O}_4$ , значение  $A_{\text{ВЕТ}}$  которого составляет 61  $\text{м}^2/\text{г}$ . Образец является смесью оксидов  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и  $\text{LiAlO}_2$  и не имеет идентифицированной шпинельной структуры в отличие от шпинелей, допированных ионами алюминия в диапазоне  $0,1 \leq x \leq 0,6$ . Этот же образец, по данным таблицы, обладает наименьшим средним размером мезопор, по ВЖ равным 6 нм, что примерно совпадает со значением преобладающего диаметра мезопор (рис. 1з) и доказывает однородную мезопористость образца.



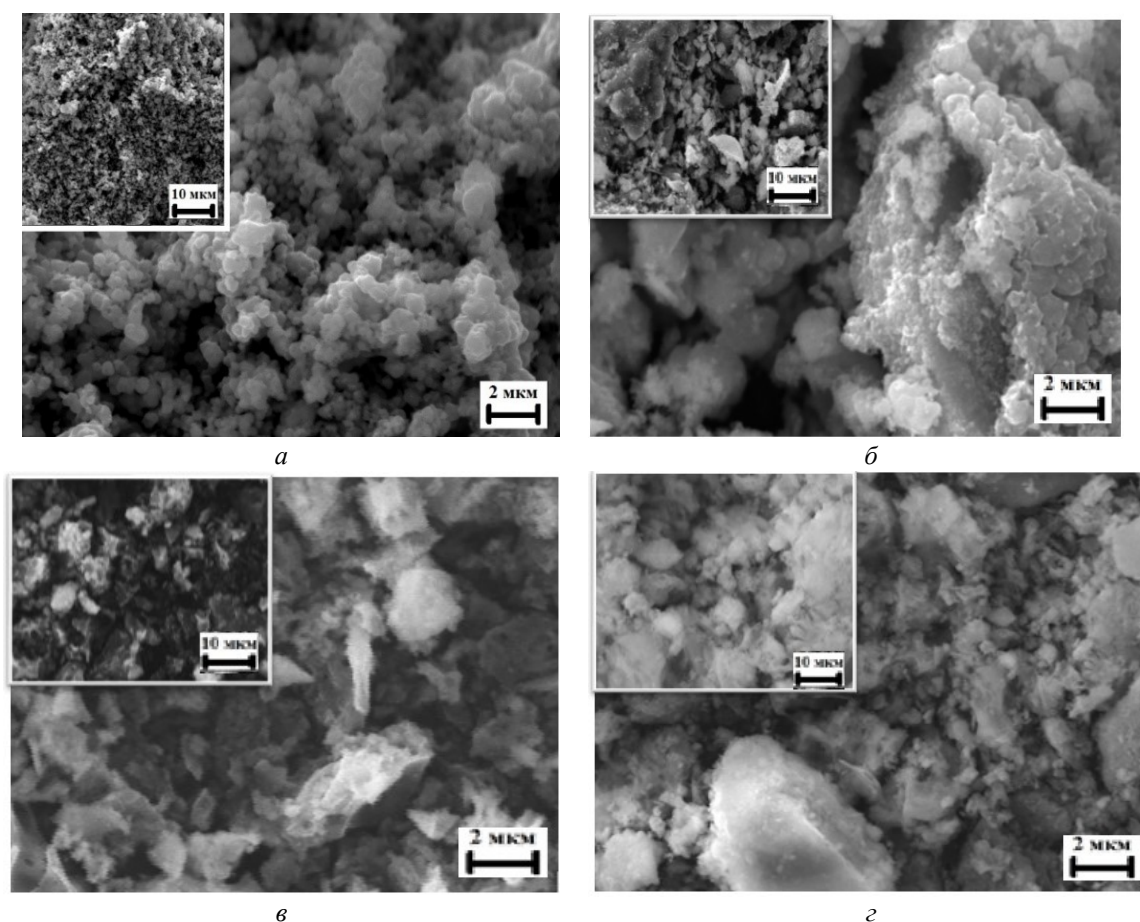
**Рис. 1.** Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции  $N_2$  (а, б, д) и ВЖН- распределение пор по размеру (б, з, е) образцов исходной (а, б) и Al-допированной Li-Mn шпинели состава  $Li_{1,33}Al_xMn_{(1,67-x)}O_4$  при  $x = 0,1$  (б, з),  $x = 0,6$  (д, е) и  $x = 0,9$  (ж, з)

### Адсорбционные и текстурные свойства образцов Li-Mn и Al- Li-Mn шпинелей с различной степенью замещения

Образец	$A_{вет}$ , $m^2/g$	$V_{spdes}$ , $cm^3/g$	$D_{ВЖНdes}$ , нм	Тип петли гистерезиса	Форма мезопор
$Li_{1,33}Mn_{1,67}O_4$	8	0,02	8	H3	Щелевидная или клиновидная
$Li_{1,33}Al_{0,1}Mn_{1,57}O_4$	15	0,05	9		
$Li_{1,33}Al_{0,6}Mn_{1,07}O_4$	41	0,19	9		
$Li_{1,33}Al_{0,9}Mn_{0,77}O_4$ (при $x = 0,9$ образуется смесь оксидов)	61	0,15	6	H1	Эквивалентная цилиндрической

Согласно данным таблицы, введение ионов  $Al^{3+}$  в Li-Mn шпинель ( $0,1 \leq x \leq 0,6$ ) не приводит к существенным изменениям среднего диаметра мезопор, равного примерно 9 нм, что обусловлено одновременным увеличением удельной поверхности и объема пор образцов при допировании. У образца  $Li_{1,33}Al_{0,9}Mn_{0,77}O_4$  средний диаметр мезопор падает до 6 нм, поскольку скорость увеличения площади поверхности больше скорости роста объема пор. Отличительные особенности адсорбционных и текстурных свойств образца  $Li_{1,33}Al_{0,9}Mn_{0,77}O_4$  обусловлены его кристаллохимическим строением.

Морфология образцов на рис. 2 показывает присутствие в них частиц двух видов: сферообразных с гладкой поверхностью, обычно получаемых при золь-гель синтезе, и крупных агломератов высокодисперсных частиц. Данные СЭМ (рис. 2, *а, б*) демонстрируют хорошо развитые макропоры образцов исходной (рис. 2*а*) и Al-допированной (рис. 2*б*) шпинели состава  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_x\text{Mn}_{1,67-x}\text{O}_4$ , что соответствует низким значениям удельных характеристик пористости в таблице. Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии, с увеличением количества вводимых ионов  $\text{Al}^{3+}$  разграничение двух видов частиц по форме становится более четким, форма крупных объемных агломератов частиц делается более жесткой и напоминает пластинчатую (рис. 2, *в* и *г*).



**Рис. 2.** СЭМ-изображения поверхности образцов исходной (*а*) и Al-допированной (*б, в, г*) Li-Mn шпинели состава  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_x\text{Mn}_{(1,67-x)}\text{O}_4$  при  $x = 0,1$  (*б*),  $x = 0,6$  (*в*) и  $x = 0,9$  (*г*)

## Выводы

Показано, что введение ионов  $\text{Al}^{3+}$  в структуру шпинели  $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$  в диапазоне значений  $0,1 \leq x \leq 0,9$  приводит к одновременному увеличению удельной поверхности примерно в 1,9–7,6 раза и объема пор в 9,5 раза. При этом средний размер мезопор остается неизменным и составляет 9 нм.

Установлено, что заметные изменения текстурных свойств и морфологии образцов происходят при их допировании, если  $x \leq 0,6$ . Так, для образца  $\text{Li}_{1,33}\text{Al}_{0,6}\text{Mn}_{1,07}\text{O}_4$  характерен самый большой объем пор  $0,19 \text{ см}^3/\text{г}$ , для образца при  $x = 0,9$  самая высокая удельная поверхность  $61 \text{ м}^2/\text{г}$ . Морфология образцов показывает, что допирование сопровождается разграничением двух видов частиц по форме, при этом форма крупных объемных агломератов частиц становится более жесткой, напоминающей пластинчатую. Дальнейшая работа будет направлена на изучение закономерностей адсорбции ионов лития образцами Li-Al-Mn шпинелей из водных растворов различного состава.

#### Список источников

1. Preparation and characterization of lithium manganese oxide cubic spinel  $\text{Li}_{1,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$  doped with Mg and Fe / P. Singh [et al.] // Physica B. 2010. Vol. 405. P. 649–654.
2. Synthesis of aluminum-doped ion-sieve manganese oxides powders with enhanced adsorption performance / G. Zhang [et al.] // Colloids and Surfaces A. 2019. Vol. 583, art. 123950.
3. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [et al.] // Pure and Appl. Chem. 2015. Vol. 87, No. 9-10. P. 1051–1069.

#### References

1. Singh P., Sil A., Nath M., Ray S. Preparation and characterization of lithium manganese oxide cubic spinel  $\text{Li}_{1,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$  doped with Mg and Fe. Physica B, 2010, Vol. 405, pp. 649–654.
2. Zhang G., Zhang J., Zhou Y., Qi G. Synthesis of aluminum-doped ion-sieve manganese oxides powders with enhanced adsorption performance. Colloids and Surfaces A, 2019, Vol. 583, art. 123950.
3. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivie J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 2015, Vol. 87, No. 9–10, pp. 1051–1069.

#### Информация об авторах

**А. И. Иванец** — член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник;  
**Д. В. Печёнка** — аспирант, младший научный сотрудник;  
**В. Г. Прозорович** — научный сотрудник;  
**Т. Ф. Кузнецова** — кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией.

#### Information about the authors

**A. I. Ivanets** — Corresponding Member of the NAS Belarus, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher;  
**D. V. Pecheonka** — Graduate Student, Junior Researcher;  
**V. G. Prozorovich** — Researcher;  
**T. F. Kouznetsova** — PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory.

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.  
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья  
УДК 543.54; 544.72.  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.027

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ Тi-СОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ И УСЛОВИЙ ПЕРЕВОДА В Н-ФОРМУ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ И $\text{Li}_2\text{TiO}_3$

Андрей Иванович Иванец<sup>1</sup>, Владимир Геннадьевич Прозорович<sup>2</sup>,  
Екатерина Сергеевна Бичева<sup>3</sup>

<sup>1-3</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Республики Беларусь, г. Минск

<sup>1</sup>andreiivanets@yandex.by, <https://orcid.org/0000-0002-3053-317X>

<sup>2</sup>vladimirprozorovich@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6532-9427>

<sup>3</sup>biolog.ketri@yandex.by

### Аннотация

С использованием твердофазного метода получены оксиды  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . Изучено влияние Ti-содержащего прекурсора, pH и температуры регенерационного раствора на степень перевода в H-форму и сорбционную емкость ионов  $\text{Li}^+$ , что позволило определить оптимальные условия синтеза и регенерации полученных образцов. Показано, что полученные оксиды из анатаза обладают высокой сорбционной емкостью 95,1 и 84,0 мг/г для  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , соответственно.

### Ключевые слова:

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  оксиды, регенерация, фазовый состав, сорбенты ионов  $\text{Li}^+$

### Благодарности:

статья выполнена при поддержке республиканского бюджета государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия» на 2021–2025 годы 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. Влияние природы Ti-содержащих прекурсоров и условий перевода в H-форму на адсорбционные свойства оксидов  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  / А. И. Иванец, В. Г. Прозорович, Е. С. Бичева // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 148–152. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.027.

Original article

## EFFECT OF THE NATURE OF Ti-CONTAINING PRECURSORS AND CONVERSION CONDITIONS TO H-FORM ON THE ADSORPTION PROPERTIES OF $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ AND $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ OXIDES

Andrei I. Ivanets<sup>1</sup>, Vladimir G. Prozorovich<sup>2</sup>, Ekaterina S. Bicheva<sup>3</sup>

<sup>1-3</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Republic of Belarus, Minsk

<sup>1</sup>andreiivanets@yandex.by, <https://orcid.org/0000-0002-3053-317X>

<sup>2</sup>vladimirprozorovich@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6532-9427>

<sup>3</sup>biolog.ketri@yandex.by

### Abstract

The solid phase synthesis was used to obtain  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  oxides. Effect of the Ti-containing precursor, pH and temperature of the regeneration solution on the conversion degree to the H-form and the sorption capacity of  $\text{Li}^+$  ions were studied, which made it possible to determine the optimal conditions of the synthesis and regeneration for obtained samples. It is shown that the obtained oxides from anatase have a high sorption capacity of 95.1 and 84.0 mg/g for  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , respectively.

### Keywords:

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  oxides, regeneration, phase composition, sorbents of  $\text{Li}^+$  ions

### 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. Effect of the nature of Ti-containing precursors and conversion conditions to the H-form on the adsorption properties of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  oxides / A. I. Ivanets, V. G. Prozorovich, E. S. Bicheva // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 148–152. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.027.

#### Введение

Непрерывный рост спроса на литий (Li), вызванный широким применением его соединений при производстве литий-ионных батарей, керамики, медицинских препаратов и при проведении термоядерных реакций, обуславливает актуальность изучения экономически доступных и эффективных способов получения лития. Среди источников лития водные ресурсы (рассолы геотермальных источников и соляных озер, морская вода) представляют значительный интерес для промышленной добычи лития благодаря существенным запасам, доступности и относительно низкой стоимости их переработки [1]. Адсорбция с использованием литий-ионных сит на основе оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  является эффективным методом извлечения ионов  $\text{Li}^+$  из водных ресурсов, что обусловлено высокой селективностью данных адсорбентов в присутствии конкурирующих ионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ) [2]. При этом важной стадией извлечения ионов  $\text{Li}^+$  является перевод оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  в H-форму кислотной обработкой, что позволяет формировать ионообменные центры, селективные к ионам  $\text{Li}^+$ . Известно, что адсорбционные характеристики оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  во многом определяются выбранным методом синтеза, природой Ti-содержащего прекурсора и условиями регенерации [3, 4].

Цель настоящей работы — установление влияния природы Ti-содержащих прекурсоров (фазы анатаз  $\alpha\text{-TiO}_2$  и рутил  $\gamma\text{-TiO}_2$ ) и условий перевода в H-форму (температура и концентрация раствора HCl, время контакта) на адсорбционные свойства оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

#### Материалы и методы

Карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), диоксид титана ( $\alpha\text{-TiO}_2$  и  $\gamma\text{-TiO}_2$ ), соляная кислота (HCl), гидроксид лития (LiOH) квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.» («5 океанов», Беларусь) использовали для получения образцов адсорбентов на основе оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , перевода в H-форму и проведения сорбционного эксперимента. При приготовлении всех водных растворов использовали деионизированную воду (удельное электрическое сопротивление 18,2 МОм·см).

Образцы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  получали твердофазным методом синтеза. Исходные прекурсоры  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\alpha\text{-TiO}_2/\gamma\text{-TiO}_2$  смешивали в молярном соотношении 2:5 и 1:2 соответственно. Далее прессовали в таблетки и прокаливали в электропечи B180 (Nabertherm, Германия) в воздушной среде при температуре 800 °C (скорость нагрева 5 °C/мин) в течение 5 ч.

Для определения оптимальных условий перевода адсорбентов в H-форму осуществляли варьирование следующих параметров: концентрации HCl от 0,05 до 0,15 М, температуры водного раствора HCl в диапазоне 60–80 °C и времени контакта от 24 до 72 ч. Регенерацию проводили при постоянном перемешивании (200 об/мин) в шейкер-инкубаторе ES-20/60 (BioSan, Литва).

Степень перевода в H-форму ( $\gamma(\text{H}^+)$ , %) полученных оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  рассчитывали по уравнению

$$\gamma(\text{H}^+) = n_{\text{eq}}/n_{\text{theor}} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $n_{\text{eq}}$  и  $n_{\text{theor}}$  (ммоль) — равновесное и теоретически рассчитанное химическое количество ионов  $\text{Li}^+$ .

Фазовый состав полученных образцов исследовали на дифрактометре Advanced D8 (Bruker, Германия) с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением в интервале  $2\theta$  10–70°. Идентификацию фаз по набору межплоскостных расстояний ( $d$ ) с проставлением индексов Миллера ( $hkl$ ) для полученных образцов проводили в специализированном программном обеспечении Match! версия 3.13 (Crystal Impact GbR, Германия) с использованием баз данных COD\_20211214.

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

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

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

$$q = (C_0 - C_{eq})V/m, \quad (2)$$

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

### Результаты и обсуждение

Зависимость степени перевода для полученных оксидов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  от концентрации и температуры раствора  $\text{HCl}$ , времени контакта представлены на рис. 1.

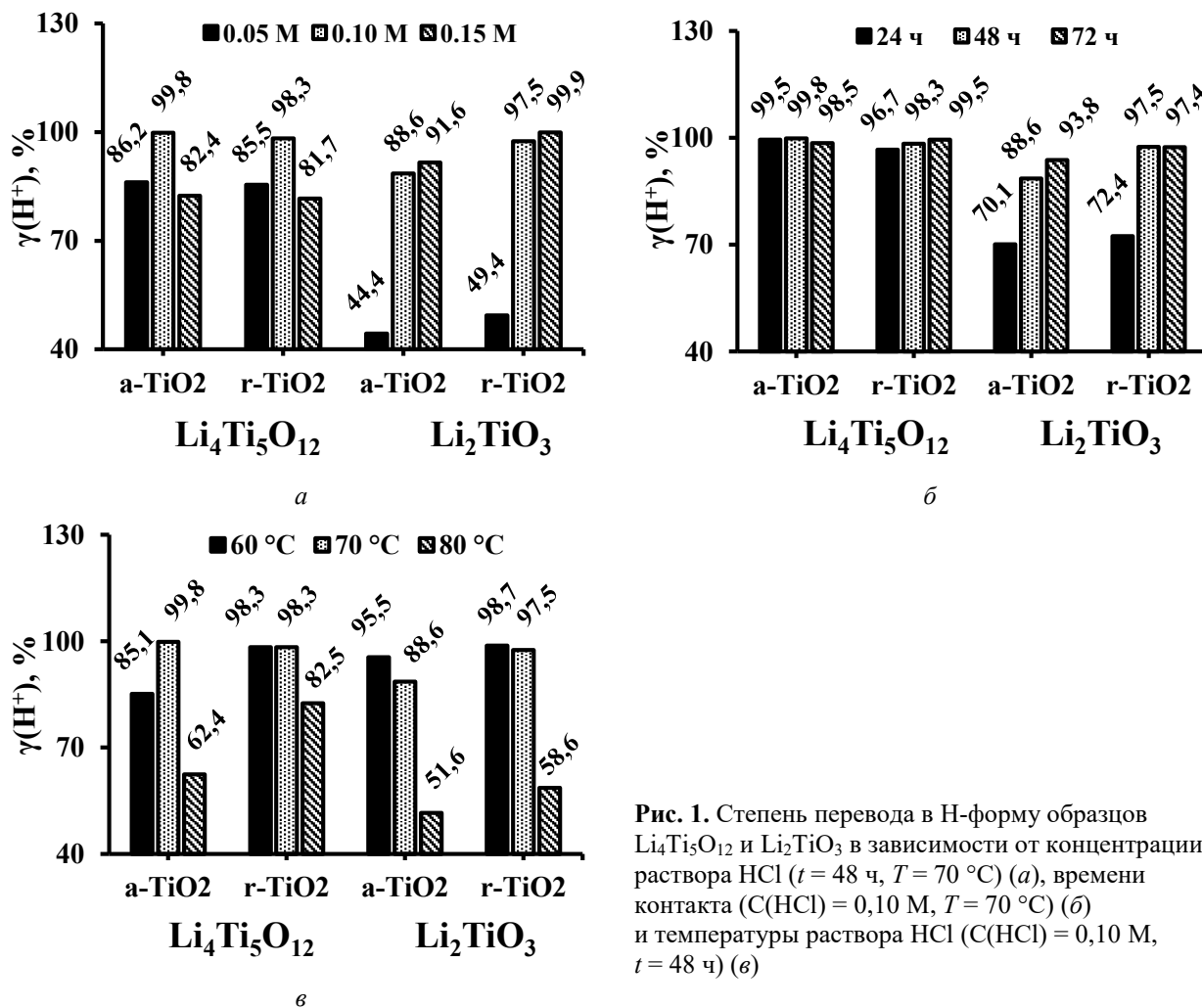


Рис. 1. Степень перевода в Н-форму образцов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  в зависимости от концентрации раствора  $\text{HCl}$  ( $t = 48$  ч,  $T = 70$  °C) (а), времени контакта ( $C(\text{HCl}) = 0,10$  М,  $T = 70$  °C) (б) и температуры раствора  $\text{HCl}$  ( $C(\text{HCl}) = 0,10$  М,  $t = 48$  ч) (в)

Анализ представленных данных свидетельствует о том, что на образцы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , полученные с использованием а-TiO<sub>2</sub> и г-TiO<sub>2</sub>, природа Ti-содержащих прекурсоров не оказывает существенного влияния на степень перевода в Н-форму, максимальное значение достигает 96,7–99,8 % при следующих условиях:  $C(\text{HCl}) = 0,10$  М,  $t = 24$  и 48 ч,  $T = 70$  °C (рис. 1, а–в). Высокое значение  $\gamma(\text{H}^+)$  97,5 % характерно и для образца  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , полученного с использованием прекурсора г-TiO<sub>2</sub> при идентичных условиях регенерации. При этом увеличение концентрации раствора  $\text{HCl}$  до 0,15 М и времени контакта до 72 ч не является целесообразным с учетом отсутствия или незначительного увеличения  $\gamma(\text{H}^+)$  (рис. 1а, б). Основное отличие для образца  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , полученного с использованием прекурсора а-TiO<sub>2</sub>, заключается в более низкой степени перевода в Н-форму (88,6 %).

Согласно данным РФА (рис. 2а), твердофазным методом синтеза для обоих Ti-содержащих прекурсоров получены оксиды  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (JCPDF 49-0207) с незначительной примесью фазы рутила (COD [00-900-4141]). Перевод полученных образцов в Н-форму при оптимальных условиях приводит к снижению интенсивности характеристических пиков основной фазы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , обусловленному частичной аморфизацией образцов. При этом для обоих образцов идентифицируется фаза рутила. После проведения сорбции ионов  $\text{Li}^+$  на рентгенограммах образцов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , полученных с использованием прекурсоров а-TiO<sub>2</sub> и г-TiO<sub>2</sub>, обнаруживаются фазы анатаза (COD [00-900-8214]) и рутила (COD [00-900-4141]) соответственно.

Анализ рентгенограмм исходных образцов (на рис. 2б) свидетельствует о том, что однофазный образец  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (JCPDF 33-0831) получен при использовании прекурсора а-TiO<sub>2</sub>. В случае г-TiO<sub>2</sub> на рентгенограмме дополнительно идентифицируется фаза рутила. При регенерации полученных образцов  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  происходит сохранение фазы  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , а характеристические пики  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  при  $2\theta$  18,5, 20,5, 35,9, 63,4 претерпевают ряд преобразований (уширение, изменение интенсивности, незначительный сдвиг в область больших значений  $2\theta$ ), в то же время пики при  $2\theta$  43,6, 64,1 и 67,2 исчезают, что обусловлено извлечением ионов  $\text{Li}^+$ .

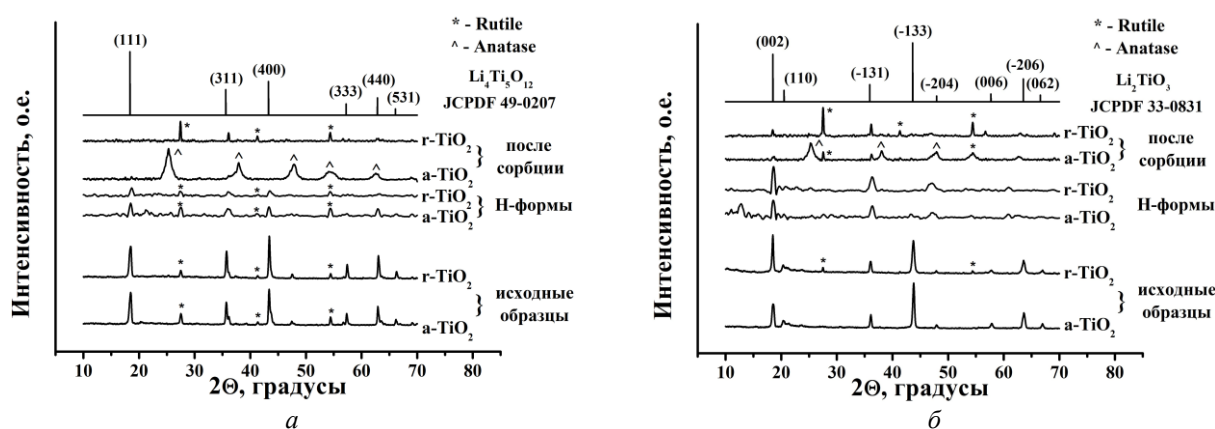


Рис. 2. Рентгенограммы исходных, после перевода в Н-форму и после сорбции ионов  $\text{Li}^+$  образцов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (а) и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (б)

#### Сорбционная емкость адсорбентов на основе оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_2\text{TiO}_3$

Сорбент	Модельный раствор	q, мг/г	Ссылка
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	pH 13,0, C(Li <sup>+</sup> ) = 0,25 г/л	31,4	[5]
	pH 13,0, C(Li <sup>+</sup> ) = 0,35 г/л	28,5	[6]
	pH 12,0, C(Li <sup>+</sup> ) = 1,0 г/л	95,1* 81,2**	Настоящая работа
$\text{Li}_2\text{TiO}_3$	pH 6,7, C(Li <sup>+</sup> ) = 1,6 г/л	32,7	[7]
	pH 12,0, C(Li <sup>+</sup> ) = 2,0 г/л	76,7	[8]
	pH 11,0, C(Li <sup>+</sup> ) = 0,07 г/л	94,5	[9]
	pH 12,0, C(Li <sup>+</sup> ) = 1,0 г/л	84,0* 75,7**	Настоящая работа

\* Прекурсор а-TiO<sub>2</sub>.

\*\* Прекурсор г-TiO<sub>2</sub>.

#### Выводы

С использованием твердофазного метода получены оксиды  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . Установлено, что при оптимальных условиях регенерации (C(HCl) — 0,10 М, t — 48 ч, T — 70 °С) степень перевода образцов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (прекурсор а-TiO<sub>2</sub>, г-TiO<sub>2</sub>) и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (прекурсор а-TiO<sub>2</sub>) в Н-форму составляет 96,7–99,8 %. Полученные оксиды  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  по сорбционной емкости находятся на уровне мировых аналогов при извлечении ионов  $\text{Li}^+$  из природных рассолов.



### Список источников

1. Stringfellow W. T., Dobson P. F. Technology for the recovery of lithium from geothermal brines // *Energies*. 2021. Vol. 14. Article ID 6805.
2. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves / X. Xu [et al.] // *Prog. Mater Sci*. 2016. Vol. 84. P. 276–313.
3. Preparation of high hydrophilic  $H_2TiO_3$  ion sieve for lithium recovery from liquid lithium resources / J. Sun [et al.] // *Chem. Eng. J*. 2023. Vol. 453. Article ID 139485.
4. Study on transformation mechanism of lithium titanate modified with hydrochloric acid / L. Zhang [et al.] // *Ionics*. 2016. Vol. 22. P. 2007–2014.
5. Hydrothermal synthesis and adsorption behavior of  $H_4Ti_5O_{12}$  nanorods along [100] as lithium ion-sieves / B. Zhao [et al.] // *RSC Adv*. 2020. Vol. 10. P. 35153–35163.
6. Yolk-shell structured composite for fast and selective lithium ion sieving / N. Li [et al.] // *J. Colloid Interface Sci*. 2018. Vol. 520. P. 33–40.
7. Lithium recovery from salt lake brine by  $H_2TiO_3$  / R. Chitrakar [et al.] // *Dalton Trans*. 2014. Vol. 43. P. 8933–8939.
8. Hydrothermal synthesis of lithium-enriched  $\beta-Li_2TiO_3$  with an ion-sieve application: excellent lithium adsorption / Sh. Wang [et al.] // *RSC Adv*. 2016. Vol. 6. P. 102608–102616.
9. Adsorptive  $Li^+$  mining from liquid resources by  $H_2TiO_3$ : Equilibrium, kinetics, thermodynamics, and mechanisms / Ch. P. Lawagon [et al.] // *J. Ind. Eng. Chem*. 2016. Vol. 35. P. 347–356.

### References

1. Stringfellow W. T., Dobson P. F. Technology for the recovery of lithium from geothermal brines. *Energies*, 2021, Vol. 14, article ID 6805.
2. Xu X., Chen Y., Wan P., Gasem Kh., Wang K., He T., Adidharma H., Fan M. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves. *Progress in Materials Science*, 2016, Vol. 84, pp. 276–313.
3. Sun J., Li X., Huang Y., Luo G., Tao D., Yu J., Chen L., Chao Y., Zhu W. Preparation of high hydrophilic  $H_2TiO_3$  ion sieve for lithium recovery from liquid lithium resources. *Chemical Engineering Journal*, 2023, Vol. 453, article ID 139485.
4. Zhang L., He G., Zhou D., Zhou J., Yao Q. Study on transformation mechanism of lithium titanate modified with hydrochloric acid. *Ionics*, 2016, vol. 22, pp. 2007–2014.
5. Zhao B., Guo M., Qian F., Qian Zh., Xu N., Wu Zh., Liu Zh. Hydrothermal synthesis and adsorption behavior of  $H_4Ti_5O_{12}$  nanorods along [100] as lithium ion-sieves. *RSC Advances*, 2020, Vol. 10, pp. 35153–35163.
6. Li N., Lu D. L., Zhang J. L., Wang L. Z. Yolk-shell structured composite for fast and selective lithium ion sieving. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, Vol. 520, pp. 33–40.
7. Chitrakar R., Makita Y., Ooi K., Sonoda A. Lithium recovery from salt lake brine by  $H_2TiO_3$ . *Dalton Transactions*, 2014, Vol. 43, pp. 8933–8939.
8. Wang Sh., Li P., Cui W., Zhang H., Wang H., Zheng Sh., Zhang Y. Hydrothermal synthesis of lithium-enriched  $\beta-Li_2TiO_3$  with an ion-sieve application: excellent lithium adsorption. *RSC Advances*, 2016, Vol. 6, pp. 102608–102616.
9. Lawagon Ch. P., Nisola G. M., Mun J., Tron A., Torrejos R. E. C., Seo J. G., Kim H., Chung W.-J. Adsorptive  $Li^+$  mining from liquid resources by  $H_2TiO_3$ : Equilibrium, kinetics, thermodynamics, and mechanisms. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, Vol. 35, pp. 347–356.

### Информация об авторах

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

**В. Г. Прозорович** — научный сотрудник;

**Е. С. Бичева** — аспирант, младший научный сотрудник.

### Information about the authors

**A. I. Ivanets** — Corresponding member of the NAS Belarus, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher;

**V. G. Prozorovich** — Researcher;

**E. S. Bicheva** — Graduate Student, Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.  
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Краткое сообщение  
УДК 544.723+621.039.73  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.028

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИММОБИЛИЗАЦИИ ИОНОВ СТРОНЦИЯ СЛОЖНЫМИ ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ-ЦИРКОНИЯ И МАГНИЯ-ЦИРКОНИЯ

**Андрей Иванович Иванец<sup>1</sup>, Ирина Лукинична Шашкова<sup>2</sup>, Наталья Владиленовна Китикова<sup>3</sup>,  
Анастасия Сергеевна Дикая<sup>4</sup>**

<sup>1–4</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Республики Беларусь, г. Минск

<sup>1</sup>andreiivanets@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3053-317X>

<sup>2</sup>shashkova@igic.bas-net.by

<sup>3</sup>kitikova@igic.bas-net.by

<sup>4</sup>dikaya-an@mail.ru

### Аннотация

Исследована иммобилизация ионов  $\text{Sr}^{2+}$  адсорбентами на основе сложных фосфатов кальция-циркония и магния-циркония. Установлено, что степень десорбции  $\text{Sr}^{2+}$  составляет 4,2–58,1%, при этом термическая обработка образцов позволяет снизить данный параметр до 0,1–0,6 %, в результате формирования фаз  $\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ ,  $\text{SrZr}_4(\text{PO}_4)_6$ . Осуществлен перевод отработанных адсорбентов в устойчивые керамические материалы (скорость выщелачивания  $\text{Sr}^{2+}$  — 0,86–7,39)  $10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>·сут, механическая прочность на сжатие — до 16,0 кН/см<sup>2</sup>).

### Ключевые слова:

кальций магний цирконий фосфаты, иммобилизация, керамические матрицы, NZP, выщелачивание, адсорбенты, стронций, жидкие радиоактивные отходы

### Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке НАН Беларуси в рамках проекта № 21/06-01.

### Для цитирования:

Исследование иммобилизации ионов стронция сложными фосфатами кальция-циркония и магния-циркония / А. И. Иванец, И. Л. Шашкова, Н. В. Китикова, А. С. Дикая // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 153–156. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.028.

Short message

## STUDY OF THE IMMOBILIZATION OF STRONTIUM IONS BY COMPLEX CALCIUM-ZIRCONIUM AND MAGNESIUM-ZIRCONIUM PHOSPHATES

**Andrei I. Ivanets<sup>1</sup>, Irina L. Shashkova<sup>2</sup>, Natalja V. Kitikova<sup>3</sup>, Anastasiya S. Dzikaya<sup>4</sup>**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Republic of Belarus, Minsk*

<sup>1</sup>andreiivanets@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3053-317X>

<sup>2</sup>shashkova@igic.bas-net.by

<sup>3</sup>kitikova@igic.bas-net.by

<sup>4</sup>dikaya-an@mail.ru

### Abstract

The immobilization of  $\text{Sr}^{2+}$  ions by adsorbent based on calcium-zirconium and magnesium-zirconium phosphate was studied. It has been established that desorption efficiency of  $\text{Sr}^{2+}$  is 4,2–58,1 %, while the heat treatment of samples makes it possible to decrease this parameter down to 0,1–0,6 %, as the result of the formation of phase  $\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ ,  $\text{SrZr}_4(\text{PO}_4)_6$ . The transformation of spent adsorbent into stable ceramic materials ( $\text{Sr}^{2+}$  leaching rate of (0,86–7,39)  $10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup>·day, mechanical compressing strength up to 16,0 kN/cm<sup>2</sup>) was performed.

### Keywords:

calcium magnesium zirconium phosphates, immobilization, ceramic matrix, NZP, leaching, adsorbents, strontium, liquid radioactive waste

### Funding:

The work was supported by the National Academy of Sciences of Belarus within the framework of the project No. 21/06-01.

### For citation:

Study of the immobilization of strontium ions by complex calcium-zirconium and magnesium-zirconium phosphates / A. I. Ivanets I. L. Shashkova, N. V. Kitikova, A. S. Dzikaya // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 153–156. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.028.

Керамические материалы на основе сложных фосфатов циркония  $Me^{(II)}Zr_4(PO_4)_6$  структурного типа NZP являются перспективной матрицей для иммобилизации радионуклидов ввиду высокой стабильности трехмерной структуры, низкого или близкого к нулю коэффициента термического расширения, а также устойчивости к выщелачиванию и радиационному воздействию. В настоящее время иммобилизацию радионуклидов в NZP-матрицы предлагается осуществлять введением в стехиометрическом соотношении цирконий- и фосфатсодержащих прекурсоров в жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) с последующим спеканием различными методами полученного осадка [1]. Однако элементный и фазовый состав получаемых керамических материалов существенно зависит от радионуклидного и химического состава ЖРО по причине широкого изоморфизма структуры NZP. Использование селективных адсорбционных материалов с возможностью последующего перевода отработанного адсорбента в керамические материалы позволит осуществить иммобилизацию отдельных радионуклидов и исключить влияние солевого состава ЖРО на состав получаемых матриц. Ранее нами были разработаны адсорбционные материалы на основе сложных фосфатов кальция-циркония и магния-циркония для извлечения радионуклидов  $^{137}Cs$ ,  $^{85,90}Sr$ ,  $^{60}Co$  из водных сред [2]. Установлено формирование  $CaZr_4(PO_4)_6$  и  $MgZr_4(PO_4)_6$  при термической обработке адсорбентов.

Цель работы — установить закономерности иммобилизации ионов  $Sr^{2+}$  разработанными адсорбционными материалами и получить на их основе керамические матрицы, которые пригодны для безопасного захоронения.

Исходным сырьем для получения адсорбентов являлся природный доломит (месторождение Руба, Беларусь) с содержанием кальция и магния 6,74 и 6,55 ммоль/г. Термически активированный при 800 °С доломит обрабатывали 3,6 М ортофосфорной кислотой  $H_3PO_4$  для получения фосфатированного доломита состава  $Ca_{0,7}Mg_{0,3}HPO_4 \cdot 2H_2O$ . Образцы сложных фосфатов кальция магния циркония Zr-1-1, Zr-1-2, Zr-1-3, Zr-1-4 получали гетерогенным взаимодействием  $Ca_{0,7}Mg_{0,3}HPO_4 \cdot 2H_2O$  и водного раствора нитрата цирконила  $ZrO(NO_3)_2$  при мольном соотношении  $Zr/(Ca+Mg)$  0,10, 0,21, 0,35, 0,62 соответственно. Насыщение образцов ионами  $Sr^{2+}$  проводили из раствора с  $C_{исх}(Sr^{2+})$  — 10 г/л при  $V/m$  — 100 мл/г и времени контакта — 24 ч. Десорбцию  $Sr^{2+}$  из порошков насыщенных адсорбентов осуществляли при  $V/m$  — 250 мл/г и времени контакта 1, 10, 30 сут. В качестве десорбирующей среды использовали артезианскую (TW) и морскую воду (SW) с солесодержанием 0,265 и 35,0 г/л соответственно. Для уменьшения степени десорбции ионов  $Sr^{2+}$  была проведена термическая обработка порошков насыщенных адсорбентов при температуре 1000 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин в течение 5 ч. Перевод насыщенных адсорбентов в керамические материалы осуществляли методом холодного прессования (82,3 МПа) с последующим спеканием при 900, 1000, 1100 °С в течение 5 ч (скорость нагрева 5 °С/мин). Исследование полученных керамических материалов на устойчивость к выщелачиванию проводили согласно ГОСТ Р 52126–2003 в дистиллированной воде при времени контакта 1–60 сут.

Полученные адсорбенты представляют собой смесь аморфного фосфата циркония и кристаллических гидрофосфатов кальция и магния и являются мезопористыми материалами [2]. Согласно ранее проведенным исследованиям, адсорбционная емкость полученных образцов Zr-1-2 и Zr-1-4 по отношению к ионам  $Sr^{2+}$  составляет 152,8 и 82,1 мг/г ( $C_{исх}(Sr^{2+})$  — 0,05 М,  $V/m$  — 250 мл/г, время контакта — 24 ч) соответственно. Установлено, что поглощение ионов  $Sr^{2+}$  образцом с меньшим содержанием циркония (Zr-1-2) происходит преимущественно в результате хемосорбционного взаимодействия с гидрофосфатом магния, в то время как образцом с большим содержанием циркония (Zr-1-4) — ионообменного взаимодействия с аморфным фосфатом циркония [3].

Степень десорбции ( $\beta$ ) ионов  $Sr^{2+}$  из образцов составляет 4,2–8,7 % в артезианской и 31,4–58,1 % в морской воде (табл. 1). Наибольшие значения степени десорбции получены для адсорбента Zr-1-3, что может быть обусловлено отсутствием в составе данного образца гидрофосфата магния и при этом меньшим содержанием фосфата циркония, чем в Zr-1-4. Исследование кинетики десорбции показало, что до 70–100 % десорбции протекает в течение первых суток. В период от 10 до 30 сут значение  $\beta$  увеличивается незначительно (в 1,0–1,1 раза). Установлено, что термическая обработка порошков насыщенных адсорбентов позволяет снизить степень десорбции ионов  $Sr^{2+}$  до 0,1–0,3 % в артезианской и до 0,4–0,6 % в морской воде, что, согласно данным рентгенофазового анализа, обусловлено формированием фаз  $Ca_{0,25}Sr_{0,25}Zr_2(PO_4)_3$ ,  $Ca_{0,5}Sr_{0,5}Zr_4(PO_4)_6$ ,  $SrZr_4(PO_4)_6$ , относящихся к структурному типу NZP.

Таблица 1

Значения степени десорбции  $\text{Sr}^{2+}$  из порошков насыщенных адсорбентов (30 сут), %

Образец	До термической обработки		После термической обработки	
	TW	SW	TW	SW
Zr-1-1	4,2	31,4	0,10	0,36
Zr-1-2	6,0	37,6	0,18	0,44
Zr-1-3	8,7	58,1	0,28	0,56
Zr-1-4	5,2	31,6	0,22	0,49

Механическая прочность на сжатие образцов керамических матриц, полученных при температурах 900, 1000 и 1100 °С, составляет 0,66–1,17, 0,77–3,73 и 1,15–16,03 кН/см<sup>2</sup> соответственно (табл. 2). Наблюдается увеличение значений механической прочности образцов Zr-1-1, Zr-1-2, Zr-1-3, Zr-1-4 примерно в 5,7, 16,6, 9,3, 1,4 раза соответственно при повышении температуры их спекания от 900 до 1100 °С. Зависимость прочности образцов от состава исходного адсорбента является нелинейной. Так, наибольшей прочностью характеризуются образцы Zr-1-2 и Zr-1-3, для которых данный параметр достигает 16,0 и 10,9 кН/см<sup>2</sup> соответственно. Рассчитанные значения скорости выщелачивания ( $R_L$ ) ионов  $\text{Sr}^{2+}$  из полученных образцов керамических матриц составляют (0,86–7,39)  $10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>·сут через 60 сут. С увеличением содержания циркония в составе образцов наблюдается постепенное снижение устойчивости к выщелачиванию ионов  $\text{Sr}^{2+}$  из образцов, полученных при температурах 900, 1000 и 1100 °С, в 3,0, 4,3, 6,6 раза соответственно, в то время как повышение температуры спекания оказывает положительное влияние на свойства получаемых керамических материалов и сопровождается уменьшением  $R_L$  в 1,1–2,9 раза.

Таблица 2

Функциональные свойства полученных керамических материалов

Образец	Механическая прочность на сжатие, кН/см <sup>2</sup>			$R_L \cdot 10^6$ (60 сут), г/см <sup>2</sup> ·сут		
	900 °С	1000 °С	1100 °С	900 °С	1000 °С	1100 °С
Zr-1-1	0,66	3,07	3,78	2,48	1,41	0,86
Zr-1-2	0,97	3,73	16,0	3,67	2,89	2,74
Zr-1-3	1,17	2,17	10,9	4,99	4,64	4,74
Zr-1-4	0,83	0,77	1,15	7,39	6,08	5,63

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности надежной иммобилизации ионов  $\text{Sr}^{2+}$  разработанными адсорбционными материалами на основе сложных фосфатов кальция-циркония и магния-циркония.

#### Список источников

1. Crystal chemistry of immobilization of fast breeder reactor (FBR) simulated waste in sodium zirconium phosphate (NZN) ceramic matrix / R. Chourasia [et al.] // Ann. Nucl. Energy. 2010. Vol. 37. P. 103–112.
2. Facile synthesis of calcium magnesium zirconium phosphate adsorbents transformed into  $\text{MZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$  (M: Ca, Mg) ceramic matrix for radionuclides immobilization / A. Ivanets [et al.] // Sep. and Pur. Technol. 2021. Vol. 272. P. 118912.
3. Сорбционные свойства фосфатов Zr-Ca-Mg и Ti-Ca-Mg по отношению к ионам Sr(II) А. И. Иванец [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. 2022. Т. 66, № 2. С. 167–175.

#### References

1. Chourasia R., Shrivastava O. P., Ambashta R. D., Wattal P. K. Crystal chemistry of immobilization of fast breeder reactor (FBR) simulated waste in sodium zirconium phosphate (NZN) ceramic matrix. Annals of Nuclear Energy, 2010, Vol. 37, pp. 103–112.
2. Ivanets A., Shashkova I., Kitikova N., Radkevich A., Venhlinkaya E., Dzikaya A., Trukhanov A. V., Sillanpää M. Facile synthesis of calcium magnesium zirconium phosphate adsorbents transformed into  $\text{MZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$  (M: Ca, Mg) ceramic matrix for radionuclides immobilization. Separation and Purification Technology, 2021, Vol. 272, pp. 118912.

- Ivanets A. I., Shashkova I. L., Kitikova N. V., Drazdova N. V., Dzikaya A. S. Sorbcionnye svoystva fosfatov Zr-Ca-Mg i Ti-Ca-Mg po otnosheniyu k ionam Sr(II) [Sorption properties of Zr-Ca-Mg and Ti-Ca-Mg phosphates in relation to Sr(II) ions]. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2022, Vol. 66, No. 2, pp. 167–175. (In Russ.).

#### ***Информация об авторах***

**А. И. Иванец** — член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник;  
**И. Л. Шашкова** — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;  
**Н. В. Китикова** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;  
**А. С. Дикая** — аспирант.

#### ***Information about the authors***

**A. I. Ivanets** — Corresponding Member of NAS of Belarus, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher;  
**I. L. Shashkova** — PhD (Chemistry), Leading Researcher;  
**N. V. Kitikova** — PhD (Chemistry), Senior Researcher;  
**A. S. Dzikaya** — Graduate Student.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья  
УДК 541.35  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.029

## **КИСЛОРОД-ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СОЕДИНЕНИЯХ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ГОЛЛАНДИТА $\text{LnMo}_6\text{O}_{12}$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ )**

**Наталья Александровна Кабанова**

*Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,  
Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия  
weterrster@gmail.com*

### **Аннотация**

Приведены результаты исследования путей диффузии иона кислорода в структурах соединений  $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$  и  $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$ , имеющих структуру типа голландита, при помощи комплексного теоретического подхода, включающего GT-анализ, BVSE-метод, DFT-моделирование. Показано, что миграция  $\text{O}^{2-}$ -ионов осуществляется по одномерной системе каналов, преимущественной является диффузия по переходам, расположенным между атомами празеодима и молибдена. Энергетические барьеры переходов превышают 1,23 эВ, следовательно, кислород-ионная проводимость при комнатной температуре затруднена.

### **Ключевые слова:**

оксимолибдаты лантаноидов, DFT-моделирование, кислород-ионная проводимость

### **Благодарности:**

статья выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-23-00355.

### **Для цитирования:**

Кабанова, Н. А. Кислород-ионная проводимость в соединениях со структурой типа голландита  $\text{LnMo}_6\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 157–163. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.029.

Original article

## **OXYGEN-IONIC CONDUCTIVITY IN COMPOUNDS WITH A HOLLANDITE TYPE STRUCTURE $\text{LnMo}_6\text{O}_{12}$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ )**

**Natalya A. Kabanova**

*Interuniversity Research Centre for Theoretical Materials Science, Samara State Technical University,  
Samara, Russia  
weterrster@gmail.com*

### **Abstract**

The results of the study of oxygen ion diffusion paths in the structures of  $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$  and  $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$  compounds having a hollandite type structure using a complex theoretical approach, including GT analysis, BVSE method, and DFT modeling, are presented. It is shown that the migration of  $\text{O}^{2-}$  ions occurs along a one-dimensional system of channels, diffusion along transitions located between the atoms of praseodymium and molybdenum is predominant. The energy barriers of the transitions exceed 1.23 eV, therefore, oxygen-ion conductivity at room temperature is difficult.

### **Keywords:**

Lanthanide oxymolybdates, DFT modeling, oxygen-ion conductivity

### **Acknowledgments:**

the article was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-23-00355.

### **For citation:**

Kabanova N. A. Oxygen-ionic conductivity in compounds with a hollandite type structure  $\text{LnMo}_6\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 157–163. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.029.

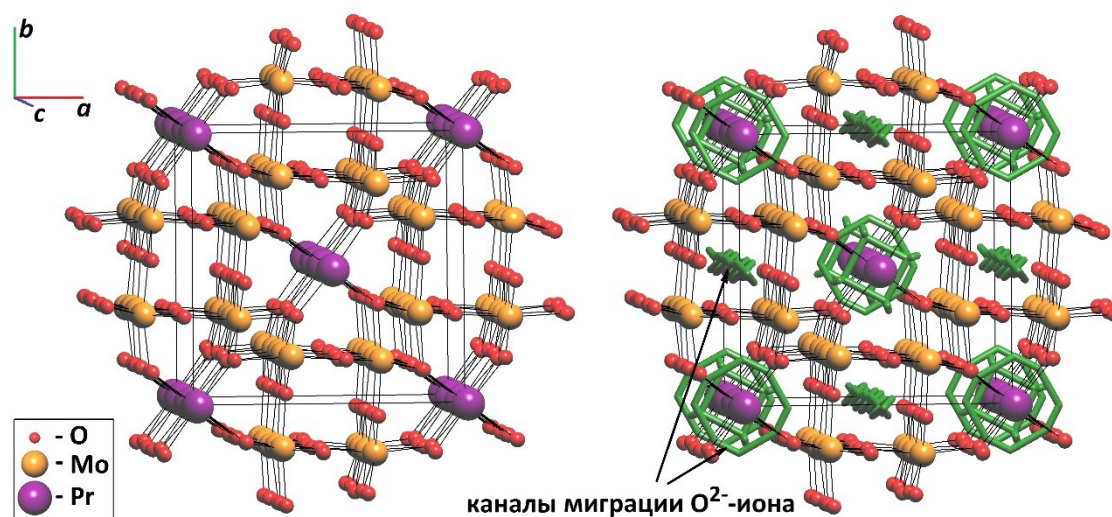
### **Введение**

Соединения со структурой типа голландита активно исследуются в качестве различных ион-проводящих материалов в электрохимических источниках тока [1, 2], однако работ по кислород-ионной проводимости в данной группе соединений недостаточно. Изоструктурные соединения  $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$  и  $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$  кристаллизуются в тетрагональной пространственной группе  $I4/m$  и имеют сходство со структурой минерала голландита  $\text{BaMn}_6\text{O}_{14}$  [3]. Согласно [4, 5], цепочки октаэдров  $\text{MoO}_6$  с общими ребрами образуют бесконечную структуру с каналами квадратной формы вдоль оси  $c$ ,

в которых располагаются катионы  $\text{Pr}^{3+}$ . При наложении внешнего электрического поля в данных каналах возможно перемещение иона кислорода, и в таком случае данные соединения будут работать как кислород-проводящие твердые электролиты. Ранее в наших исследованиях было показано [6, 7], что для теоретического исследования ионной проводимости в материалах оптимальным является использование комплексного подхода, включающего несколько методик. При помощи геометрико-топологического анализа [8], основанного на разбиении Вороного (GT-анализ), мы рассчитываем карту миграции ионов исходя из геометрических характеристик свободного пространства в кристаллической структуре. Далее осуществляется оценка энергетических барьеров перескоков  $\text{O}^{2-}$ -ионов по переходам в кристаллической структуре при помощи метода BVSE [9], основанного на теории валентных усилий. Квантово-механическое моделирование в рамках теории функционала плотности [10] позволяет оценить стабильность кристаллической структуры, уточнить величины энергетических барьеров и определить типы переходов способствующих диффузии. Такой комплексный подход был применен в данной работе для изучения кислород-ионной проводимости в структурах соединений  $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$  и  $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$ .

### Результаты исследований

Анализ геометрических характеристик свободного пространства в кристаллических структурах при помощи метода Вороного осуществляется по описанному алгоритму [8, 11] с использованием комплекса структурно-топологических программ ToposPro [12]. Для кристаллической структуры строится разбиение Вороного с учетом всех атомов, исключая атомы кислорода. Сетка пустот и каналов, которая получается в результате данного разбиения, соответствует карте миграции кислородного иона в структуре. В работе [13] нами были отобраны наиболее перспективные лантан-содержащие соединения, в которых кислород-ионная проводимость возможна или уже установлена экспериментально. Для структур соединений  $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$  и  $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$  были рассчитаны карты миграции и установлено, что геометрически доступными переходами для диффузии кислородного иона являются два типа каналов, проходящих параллельно параллельно оси  $c$ . Один тип каналов проходит внутри блоков из октаэдров  $\text{MoO}_6$ , второй — обвивает катионы  $\text{Pr}^{3+}$  внутри широкого канала структуры (рис. 1).



**Рис. 1.** Кристаллическая структура  $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$  (а) и 1D-карта миграции  $\text{O}^{2-}$ -ионов, рассчитанная при помощи GT-анализа

Для последующего изучения диффузионных характеристик  $\text{O}^{2-}$ -иона в структуре соединений  $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$  и  $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$  были проведены расчеты энергетических барьеров при помощи метода валентных усилий [9]. Метод BVSE реализован в программе softBV [14], его основная идея заключается в расчете отклонения суммы валентностей связей от заряда рабочего иона и в определении точек

Таблица 1  
 Энергетические барьеры диффузии  $O^{2-}$ -иона для 1D-, 2D- и 3D-карт миграций, полученные при помощи BVSE-подхода для соединений  $PrMo_6O_{12}$  и  $NdMo_6O_{12}$

Соединение	$E_m(O^{2-}), \text{эВ}$			$GII$
	1D	2D	3D	
$PrMo_6O_{12}$	0,63	0,84	0,84	0,16
$NdMo_6O_{12}$	0,62	0,80	0,80	0,17

рассчитаны энергетические барьеры миграции иона кислорода для однопериодической (1D), двухпериодической (2D) или трехпериодической (3D) карты миграции (рис. 2а и б, табл. 1). Величина характеристики  $GII$  (Global Instability Index) для  $PrMo_6O_{12}$  и  $NdMo_6O_{12}$  составила 0,16 и 0,17 соответственно, что говорит о том, что структуры являются достаточно стабильными (считается, что при значении  $GII > 0,3$  структура является нестабильной).

кристаллического пространства, в которых отклонение не превышает 15 %: такие области пространства доступны для миграции рабочего иона. В соединениях  $PrMo_6O_{12}$  и  $NdMo_6O_{12}$  празеодим имеет степень окисления  $3^+$ , а молибден находится в смешанной степени окисления  $Mo^{3,5+}$  [4]. Исходя из этого при помощи программы softBV были

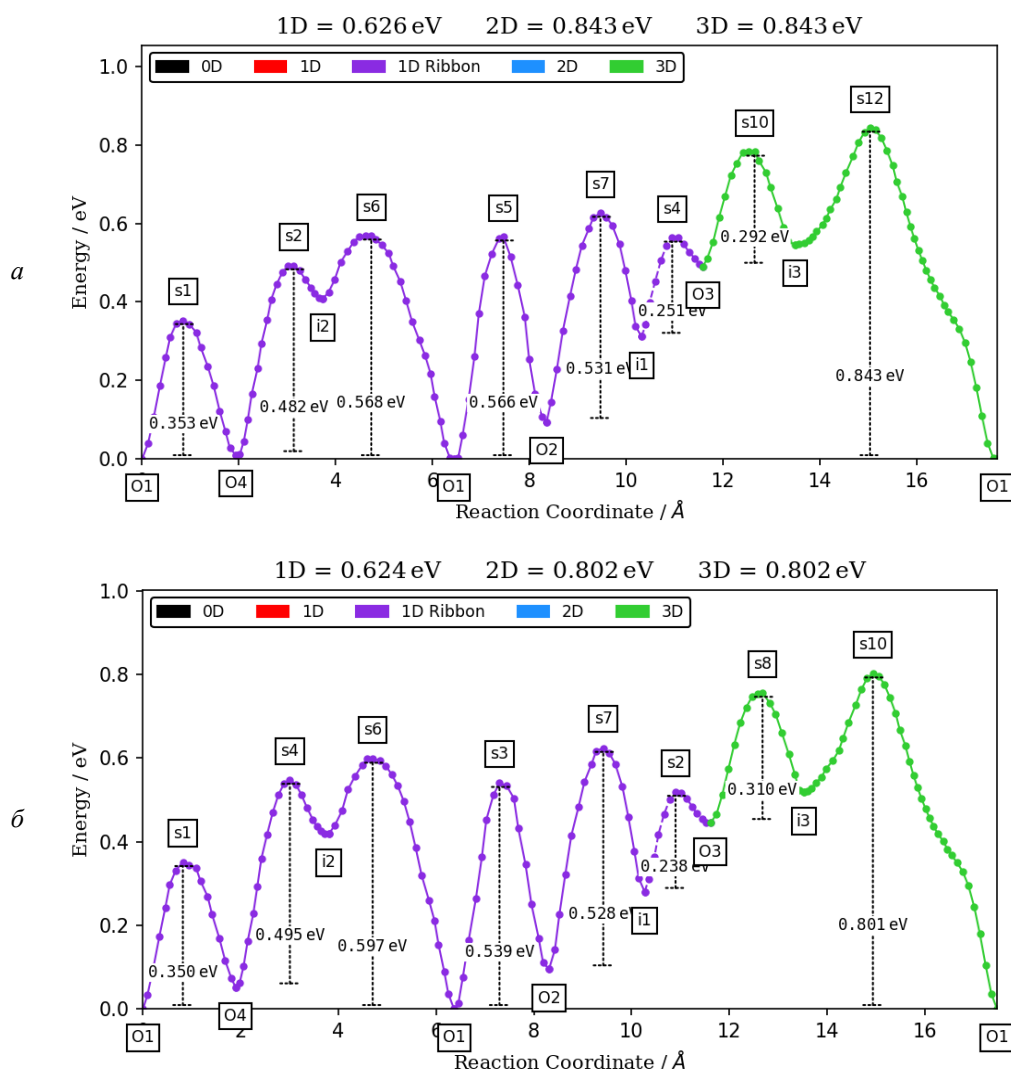


Рис. 2. Энергетический профиль миграции  $O^{2-}$ -иона в структуре соединений  $PrMo_6O_{12}$  (а) и  $NdMo_6O_{12}$  (б), полученный при помощи BVSE подхода



Результаты BVSE показывают, что миграция кислородного иона структуре проходит преимущественно по одному из каналов, так как энергетический барьер активации для 1D-карты миграции ниже чем для 2D- или 3D-карты.

Квантово-механическое моделирование проводилось в рамках подхода DFT [15] при помощи программы VASP [10] и метода Nudged Elastic Band (NEB) [16]. Для расчетов была построена суперъячейка  $1 \times 1 \times 1$ . Далее проводилась оптимизация геометрии структуры, при этом критерием сходимости для полной энергии и компоненты ионной силы были выбраны  $10^{-5}$  эВ и  $10^{-4}$  эВ/Å соответственно. Оптимизированные параметры решетки суперъячеек приведены в табл. 2. Входные файлы для расчетов NEB были сгенерированы с использованием скрипта PATHFINDER (<https://Pathfinder.batterymaterials.info>). Для визуализации NEB результатов, использовалась программа ToposPro [12].

Для обеих смоделированных структур количество переходов O-O составило 28, из них только 20 являются наименьшими для перемещения (не являются составными из других переходов). Все значения энергетических барьеров для 20 переходов (табл. 3) не ниже 1,23 эВ, что является достаточно высокими показателями и говорит о «плохой» ионной проводимости данного соединения при комнатной температуре.

Таблица 2

Параметры элементарных ячеек до и после оптимизации структуры в рамках DFT моделирования в программе VASP

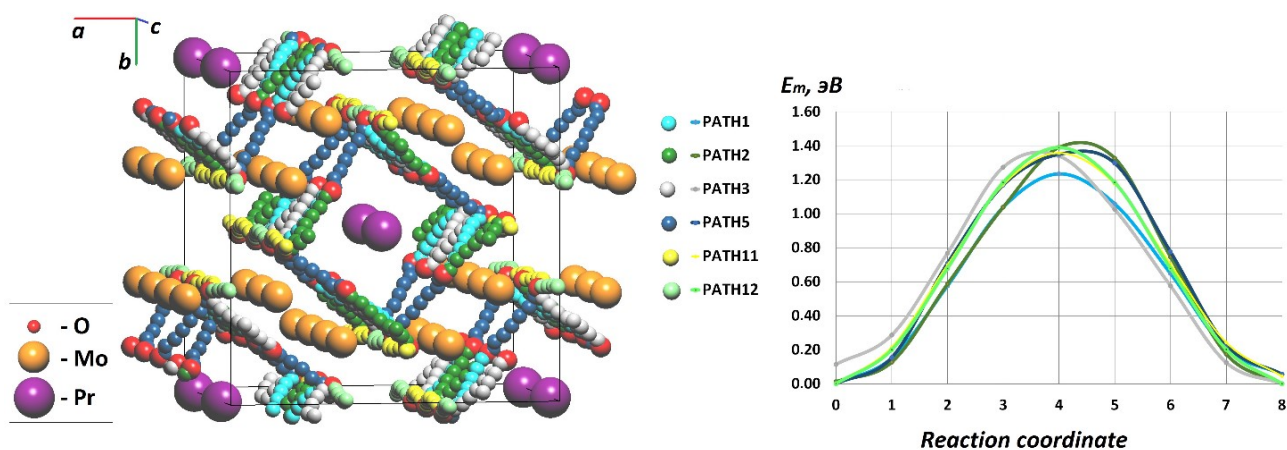
Формула	Пространственная группа	До оптимизации		После оптимизации		
		Параметры ячейки, Å	Объем ячейки, Å <sup>3</sup>	Параметры ячейки, Å	Объем ячейки, Å <sup>3</sup>	Энергия ячейки, эВ
PrMo <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	I4/m	9,90×9,90×8,64	846,93	9,99×9,99×8,61	860,25	-677,56
NdMo <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	I4/m	9,92×9,92×8,65	850,38	10,02×10,02×8,62	864,07	-677,48

Таблица 3

Результаты расчетов энергетических барьеров активации перескоков O<sup>2-</sup>-иона в кристаллической структуре PrMo<sub>6</sub>O<sub>12</sub> и NdMo<sub>6</sub>O<sub>12</sub>, полученные при помощи NEB подхода в рамках DFT моделирования

Тип перехода	Атомные позиции	PrMo <sub>6</sub> O <sub>12</sub>		NdMo <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	
		Длина перехода, Å	Энергетический барьер E <sub>m</sub> , эВ	Длина перехода, Å	Энергетический барьер E <sub>m</sub> , эВ
Path1	O2-O1	2,74	1,23	2,74	1,27
Path2	O2-O3	2,75	1,39	2,76	1,51
Path 3	O1-O4	2,77	1,34	2,77	1,51
Path 5	O1-O2	2,80	1,35	2,80	1,61
Path 11	O1-O3	2,87	1,36	2,87	1,65
Path 12	O1-O1	2,88	1,39	2,88	1,61
Path 4	O1-O4	2,78	1,62	2,78	1,84
Path 6	O1-O3	2,83	1,89	2,82	2,08
Path 7	O1-O3	2,84	1,79	2,83	1,96
Path 8	O2-O3	2,84	1,75	2,84	1,92
Path 9	O2-O2	2,85	1,75	2,85	2,20
Path 10	O1-O1	2,86	2,02	2,86	1,84
Path 13	O2-O4	2,88	1,61	2,92	1,68
Path 14	O2-O4	2,89	1,88	2,98	2,88
Path 15	O4-O4	2,92	2,71	3,01	2,46
Path 16	O1-O2	3,00	2,47	3,29	2,81
Path 17	O2-O2	3,02	2,54	3,34	3,69
Path 18	O3-O4	3,28	3,53	3,50	> 5
Path 19	O2-O2	3,33	3,81	4,06	4,60
Path 20	O2-O4	4,08	4,97	4,09	> 5

Были отобраны шесть путей (Path1, Path2, Path3, Path5, Path11, Path12) с наиболее низкими барьерами, чтобы построить карту перемещения кислородного иона, соответствующую наименьшим энергетическим затратам (рис. 3). Каждый из шести переходов соответствует перемещению между атомами празеодима и молибдена. Система каналов, сформированная данными шестью переходами, представляет собой цепи вдоль оси *c*, которые располагаются внутри большого канала. Для диффузии иона кислорода по каналу внутри блоков из октаэдров MoO<sub>6</sub>, установленному в результате геометрико-топологического анализа, энергетические затраты для преодоления барьера должны быть не ниже 1,60 эВ, следовательно, перемещение внутри блоков энергетически более затруднено.



**Рис. 3.** Пути диффузии O<sup>2-</sup>-ионов, энергетический барьер активации которых не превышает 1,40эВ, рассчитанные в результате DFT-моделирования для кристаллической структуры PrMo<sub>6</sub>O<sub>12</sub>

Результаты квантово-механического моделирования показывают, что диффузия ионов кислорода при комнатной температуре сильно затруднена, однако при повышенных температурах будут возможны перемещения O<sup>2-</sup>-ионов вдоль параллельного оси *c* канала, в котором располагаются катионы Pr<sup>3+</sup>. Экспериментальные исследования проводимости для соединения PrMo<sub>6</sub>O<sub>12</sub> к настоящему времени не проводились. Электрическая проводимость соединения NdMo<sub>6</sub>O<sub>12</sub> при комнатной температуре составляет  $0,45 \cdot 10^{-3}$  См/м [5]. Однако в работе [5] не указан тип проводящей компоненты. Будущие более глубокие экспериментальные исследования данных материалов позволят установить характер проводимости.

## Выводы

В рамках комплексного теоретического подхода, включающего GT-анализ, BVSE-метод, DFT-моделирование, проведено исследование путей диффузии иона кислорода в структурах соединений PrMo<sub>6</sub>O<sub>12</sub> и NdMo<sub>6</sub>O<sub>12</sub>, имеющих структуру типа голландита. Установлено, что миграция O<sup>2-</sup>-ионов осуществляется по одномерной системе каналов, преимущественной является диффузия по переходам, располагающимся между атомами празеодима и молибдена. Энергетические барьеры переходов превышают 1,23 эВ, следовательно, кислород-ионная проводимость при комнатной температуре затруднена.

## Список источников

1. Deepening into the charge storage mechanisms and electrochemical performance of TiO<sub>2</sub> hollandite for sodium-ion batteries / A. Duarte-Cárdenas [et al.] // *Electrochim. Acta*. 2022. Vol. 427. P. 140872.
2. Hollandite-type potassium titanium oxide with exceptionally stable cycling performance as a new cathode material for potassium-ion batteries / J. H. Jo [et al.] // *Energy storage mater.* 2022. Vol. 54. P. 680–688.
3. Miura H. The crystal structure of hollandite // *Mineral. J.* 1986. Vol. 13. P. 119–129.

- Barrier N., Tortelier J., Gougeon P. A new reduced molybdenum oxide with a hollandite-type structure,  $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$  // *Acta Crystallogr. Sect. E*. 2001. Vol. 57. P. i3–i5.
- Tortelier J., McCarroll W. H., Gougeon P. Synthesis, crystal structure, and characterization of the new ordered hollandite-type  $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$  // *J. Solid State Chem.* 1998. Vol. 136. P. 87–92.
- High-throughput search for potential potassium ion conductors: A combination of geometrical-topological and density functional theory approaches / R. A. Eremin [et al.] // *Solid State Ionics*. 2018. Vol. 328. P. 188–199.
- E. I. Orlova [et al.] Mechanism of conductivity in the rare earth layered  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$  (Ln = La, Pr, and Nd) oxymolybdates: theoretical and experimental investigations // *J. Phys. Chem. C*. 2022. Vol. 126. P. 9623–9633.
- Blatov V. A., Shevchenko A. P. Analysis of voids in crystal structures: The methods of “dual” crystal chemistry // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 2003. Vol. 59. P. 34–44.
- Brown I. D. *Bond Valences—A Simple Structural Model for Inorganic Chemistry*. 1978.
- Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. P. 11169–11186.
- Migration maps of  $\text{Li}^+$  cations in oxygen-containing compounds / N. A. Anurova [et al.] // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 2248–2254.
- Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package Topospro // *Cryst. Growth Des.* 2014. Vol. 14. P. 3576–3586.
- Prospective oxygen-ion conductors  $\text{Ln}_a\text{X}_b\text{O}_z$ : Geometry and energy calculations / N. A. Kabanova [et al.] // *Solid State Ionics*. 2023. Vol. 391. P. 1116142.
- Chen H., Wong L. L., Adams S. SoftBV — a software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2019. Vol. 75. P. 18–33.
- Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136. P. B864–B871.
- Henkelman G., Jónsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 113. P. 9978–9985.

## References

- Duarte-Cárdenas A., Díaz-Carrasco P., Kuhn A., Basa A., García-Alvarado F. Deepening into the charge storage mechanisms and electrochemical performance of  $\text{TiO}_2$  hollandite for sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2022, Vol. 427, p. 140872.
- Jo J. H., Kim H. J., Yaqoob N., Ihm K., Guillon O., Sohn K.-S., Lee N., Kaghazchi P., Myung S.-T. Hollandite-type potassium titanium oxide with exceptionally stable cycling performance as a new cathode material for potassium-ion batteries. *Energy storage materials*, 2022, Vol. 54, pp. 680–688.
- Miura H. The crystal structure of hollandite. *Mineralogical Journal*, 1986, Vol. 13, pp. 119–129.
- Barrier N., Tortelier J., Gougeon P. A new reduced molybdenum oxide with a hollandite-type structure,  $\text{PrMo}_6\text{O}_{12}$ . *Acta Crystallographica. Sect. E*, 2001, Vol. 57, pp. i3–i5.
- Tortelier J., McCarroll W. H., Gougeon P. Synthesis, crystal structure, and characterization of the new ordered hollandite-type  $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, Vol. 136, pp. 87–92.
- Eremin R. A., Kabanova N. A., Morkhova Y. A., Golov A. A., Blatov V. A. High-throughput search for potential potassium ion conductors: A combination of geometrical-topological and density functional theory approaches. *Solid State Ionics*, 2018, Vol. 328, pp. 188–199.
- Orlova E. I., Morkhova Y. A., Egorova A. V., Kharitonova E. P., Lyskov N. V., Voronkova V. I., Kabanov A. A., Veligzhanin A. A., Kabanova N. A. Mechanism of conductivity in the rare earth layered  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$  (Ln = La, Pr, and Nd) oxymolybdates: theoretical and experimental investigations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, Vol. 126, pp. 9623–9633.
- Blatov V. A., Shevchenko A. P. Analysis of voids in crystal structures: The methods of “dual” crystal chemistry. *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography*, 2003, Vol. 59, pp. 34–44.
- Brown I. D. *Bond Valences—A Simple Structural Model for Inorganic Chemistry*. 1978.
- Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, Vol. 54, pp. 11169–11186.
- Anurova N. A., Blatov V. A., Ilyushin G. D., Blatova O. A., Ivanov-Schitz A. K., Dem’yanets L. N., Migration maps of  $\text{Li}^+$  cations in oxygen-containing compounds. *Solid State Ionics*, 2008, Vol. 179, pp. 2248–2254.
- Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package Topospro. *Crystal Growth & Design*, 2014, Vol. 14, pp. 3576–3586.
- Kabanova N. A., Morkhova Y. A., Antonyuk A. V., Frolov E. I. Prospective oxygen-ion conductors  $\text{Ln}_a\text{X}_b\text{O}_z$ : Geometry and energy calculations. *Solid State Ionics*, 2023, Vol. 391, pp. 1116142.

14. Chen H., Wong L. L., Adams S. SoftBV — a software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors. Acta crystallographica. Section B, Structural science, 2019, Vol. 75, pp. 18–33.
15. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, 1964, Vol. 136, pp. B864–B871.
16. Henkelman G., Jónsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. The Journal of Chemical Physics, 2000, Vol. 113, pp. 9978–9985.

#### ***Информация об авторах***

**А. Н. Кабанова** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

#### ***Information about the authors***

**N. A. Kabanova** — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 04.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.  
The article was submitted 04.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья  
УДК 539.26, 530.182  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.030

## РАСЧЕТ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$ , ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИЯМ ПРЯМОГО И ГОМОГЕННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

**Александра Владимировна Кадетова<sup>1</sup>, Михаил Николаевич Палатников<sup>2</sup>,  
Ольга Владимировна Токко<sup>3</sup>, Андрей Иванович Прусский<sup>4</sup>**

<sup>1,2</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия*

<sup>3,4</sup>*Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия*

<sup>1</sup>*ttyc9@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3605-0897>*

<sup>2</sup>*m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

<sup>3</sup>*solvak@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5928-7198>*

<sup>4</sup>*prusskii@petrsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2381-6662>*

### Аннотация

Выполнены расчеты коэффициентов нелинейного оптического тензора второго порядка ( $d_{ij}$ ) для кристаллов ниобата лития двойного легирования магнием и цинком разными методами ввода примеси. Концентрации примесей (Zn, Mg) в кристаллах в случае прямого легирования составили 3,74:1.09 мол. %, гомогенного — 3,83:0,97 мол. %. Было показано, что эффективность преобразования излучения с генерацией второй гармоники в кристалле гомогенного легирования выше, чем в кристалле, полученном методом прямого легирования.

### Ключевые слова:

ниобат лития, нелинейно-оптическая восприимчивость, дефекты, структурные характеристики

### Финансирование:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-20114 (<https://rscf.ru/project/22-22-20114/>), проводимого совместно с Республикой Карелия с финансированием из Фонда венчурных инвестиций Республики Карелия (ФВИ РК).

### Для цитирования:

Расчет нелинейно-оптических характеристик кристаллов  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$ , полученных по технологиям прямого и гомогенного легирования / А. В. Кадетова, М. Н. Палатников, О. В. Токко, А. И. Прусский // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 164–169. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.030.

Original article

## THE CALCULATION OF NONLINEAR OPTICAL CHARACTERISTICS OF $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$ CRYSTALS OBTAINED BY DIRECT AND HOMOGENEOUS DOPING TECHNOLOGIES

**Aleksandra V. Kadetova<sup>1</sup>, Mikhail N. Palatnikov<sup>2</sup>, Olga V. Tokko<sup>3</sup>, Andrey I. Prusskii<sup>4</sup>**

<sup>1,2</sup>*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

<sup>3,4</sup>*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

<sup>1</sup>*ttyc9@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3605-0897>*

<sup>2</sup>*m.palatnikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9686-0563>*

<sup>3</sup>*solvak@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5928-7198>*

<sup>4</sup>*prusskii@petrsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2381-6662>*

### Abstract

The coefficients of the second-order nonlinear optical tensor ( $d_{ij}$ ) for lithium niobate crystals doubly doped with magnesium and zinc by different methods of impurity introduction were calculated. Impurity concentrations (Zn:Mg) in crystals were 3.74:1.09 mol. % in case of direct doping, 3.83:0.97 mol. % in case of homogeneous doping. It was shown that the efficiency of radiation conversion with second harmonic generation in a homogeneously doped crystal is higher than in a crystal obtained by the direct doping method.

### Keywords:

lithium niobate, nonlinear optical susceptibility, defect structure, structural characteristics

### Funding:

the study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-22-20114 (<https://rscf.ru/project/22-22-20114/>), conducted jointly with the Republic of Karelia with funding from the Venture Investment Fund of the Republic of Karelia (VFI RK).

**For citation:**

The calculation of nonlinear optical characteristics of LiNbO<sub>3</sub>:Zn:Mg crystals obtained by direct and homogeneous doping technologies / A. V. Kadetova M. N. Palatnikov, O. V. Tokko, A. I. Prusskii // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 164–169. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.030.

**Введение**

Кристаллы ниобата лития характеризуются высокими значениями нелинейно-оптических коэффициентов, что обуславливает их применение в качестве среды для генерации второй гармоники [1]. Многочисленные исследования были направлены на поиск путей подавления фоторефрактивного эффекта, который является лимитирующим фактором при использовании ниобата лития в нелинейной оптике [2].

Было показано, что легирование магнием и цинком приводит к заметному снижению фоторефрактивного эффекта [2, 3], однако практический интерес представляет введение в кристалл в различном концентрационном соотношении двух допирующих примесей, так как подобные сочетания открывают новые возможности в управлении нелинейно-оптическими свойствами кристаллов [4, 5].

Целью данной работы была теоретическая оценка эффективности преобразования второй гармоники в кристаллах, легированных одновременно двумя примесями — магнием и цинком. Кристаллы были получены по технологиям прямого и гомогенного легирования при схожих концентрациях примесей лабораторией материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН. Концентрации примесей в исследуемых кристаллах: в случае прямого легирования — 3,74:1,09 мол. % (Zn:Mg), гомогенного — 3,83:0 мол. % (Zn:Mg).

**Результаты исследований**

При прямом легировании примесь добавлялась в форме оксида металла в гранулированную шихту ниобата лития перед наплавлением тигля [6]. Гомогенное легирование проводилось путем ввода примеси в пентаоксид ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на стадии его выделения из высокочистых ниобийсодержащих растворов [7].

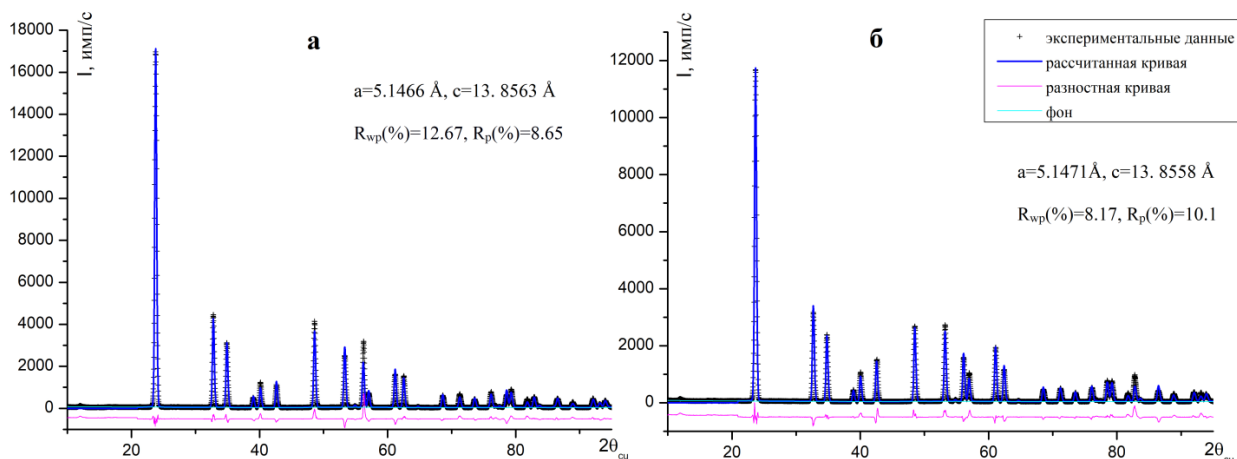
Расчеты коэффициентов нелинейного оптического тензора второго порядка  $d_{ij}$  выполнялись методом, разработанным на основе теории диэлектриков J. C. Phillips и V. J. Van [8] и модели зарядовой связи В. F. Levine [9]. Для кристаллов ниобата лития (пространственная группа симметрии R3c) рассчитывались три независимых тензорных коэффициента:  $d_{22}$ ,  $d_{31}$  и  $d_{33}$ .

Подробный расчет для кристаллов ниобата лития различного состава представлен в работах [10, 11]. Для расчетов необходимы знания о структурном состоянии кристаллов, в частности, значения периодов элементарной ячейки, межионные расстояния в октаэдрах LiO<sub>6</sub> и NbO<sub>6</sub>. Структурные характеристики исследуемых кристаллов были получены методом рентгеновской дифракции. Рентгенограммы регистрировались на дифрактометре ДРОН-6 в монохроматическом CuK $\alpha$ -излучении в интервале углов рассеяния 2 $\theta$  от 5° до 145°. Уточнение структурных характеристик проводилось методом Ритвельда [12]. На рис. 1 приведены графические результаты уточнения для исследуемых образцов. Разностная кривая показывает степень несовпадения теоретической рентгенограммы и экспериментальной. На рис. 1 также приведены уточненные значения периодов, на рис. 2 приведены рассчитанные расстояния в кислородных октаэдрах LiO<sub>6</sub> и NbO<sub>6</sub>.

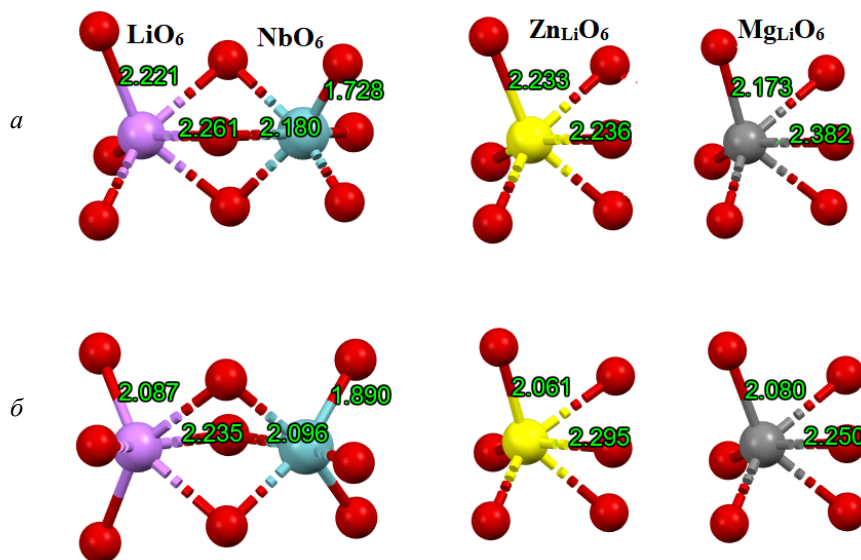
Квадратичная нелинейная восприимчивость кристалла  $d_{ij}$ , определяющая интенсивность второй оптической гармоники, описывается тензором третьего ранга и рассчитывается по формуле

$$d_{ij} = \sum_{\mu} \left\{ \frac{G_{ij}^{\mu} N_b^{\mu} (0,5) \left\{ \frac{[(Z_A^{\mu})^* + n(Z_B^{\mu})^*]}{[(Z_A^{\mu})^* - n(Z_B^{\mu})^*]} \right\} f_i^{\mu} (\chi_b^{\mu})^2}{d^{\mu} q^{\mu}} + \frac{G_{ij}^{\mu} N_b^{\mu} (2s-1) \left[ \frac{r_0^{\mu}}{(r_0^{\mu} - r_c^{\mu})} \right]^2 f_c^{\mu} (\chi_b^{\mu})^2 \rho^{\mu}}{d^{\mu} q^{\mu}} \right\}, \quad (1)$$

где  $d^\mu$  — межионное расстояние;  $G_{ij}^\mu$  — геометрический вклад связей типа  $\mu$ ; различие в размерах атомов  $\rho^\mu = (r_A^\mu - r_B^\mu)/(r_A^\mu + r_B^\mu)$ ;  $r_A^\mu$  и  $r_B^\mu$  — ковалентные радиусы атомов  $A$  и  $B$ ;  $r_0^\mu$  — средние значения радиусов атомов  $A$  и  $B$  в Å;  $r_c^\mu$  — радиус ядра и  $r_c^\mu = 0,35 r_0^\mu$ ;  $q^\mu$  — заряд  $\mu$ -й связи;  $Z_A^\mu$ ,  $Z_B^\mu$  — число эффективных валентных электронов;  $N_b^\mu$  — число связей на кубический сантиметр;  $\chi_b^\mu$  — восприимчивость одной связи типа  $\mu$ ;  $f_i^\mu$  и  $f_c^\mu$  — доли ионности и ковалентности отдельных связей типа  $\mu$ .



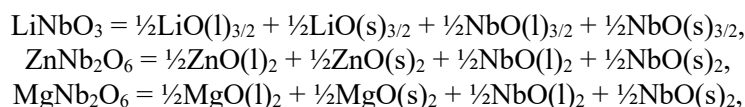
**Рис. 1.** Графический результат полнопрофильного анализа для образцов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Mg}$  с концентрацией цинка и магния: *a* — 3,74:1,09 мол. % (Zn:Mg) прямое легирование; *b* — 3,83:0,97 мол. % (Zn:Mg) гомогенное легирование



**Рис. 2.** Межионные расстояния (Å) в октаэдрах  $\text{LiO}_6$ ,  $\text{NbO}_6$ ,  $\text{ZnLiO}_6$ ,  $\text{MgLiO}_6$  в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Mg}$ , полученных: *a* — прямым легированием 3,74:1,09 мол. % (Zn:Mg); *b* — гомогенным легированием 3,83:0,97 мол. % (Zn:Mg)

При расчете  $d_{ij}$  для легированных кристаллов необходимо учитывать модель расположения примеси, искажения структуры при внедрении примеси, валентность и эффективный радиус примесного атома. Для облегчения расчетов мы рассматривали наши кристаллы как смесь соединений  $(1-x)(\text{LiNbO}_3)$ ,  $(x/2)(\text{ZnNb}_2\text{O}_6)$  и  $(x/2)(\text{MgNb}_2\text{O}_6)$ . Суммарные значения  $d_{ij}$  по всем связям считаются с учетом концентраций примесей и заселенностей позиций лития и ниобия.

Рассматриваемые многосвязные соединения  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  и  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  разбивались на сумму одиночных связей [10]:



где  $l$  — длинные связи и  $s$  — короткие связи между катионом и кислородом в октаэдре. Таким способом анализируется вклад каждого типа связей в суммарное значение коэффициентов нелинейно-оптической восприимчивости ( $d_{22}$ ,  $d_{33}$ ,  $d_{13}$ ).

В табл. 1 приведены расчетные данные нелинейно-оптических коэффициентов для кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$ , полученного методом прямого легирования, с концентрациями 3,74:1,09 мол. % (Zn:Mg), а в табл. 2 — для кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$ , полученного методом гомогенного легирования с концентрациями 3,83:0,97 мол. % (Zn:Mg).

Таблица 1

Параметры химических связей, линейные и нелинейные оптические восприимчивости для кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$  (3,74:1,09) мол. %,  $\lambda = 1064$  нм

Параметры связи $\mu$	(1-x)(LiNbO <sub>3</sub> )				(x/2)(ZnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )				(x/2)(MgNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )			
	Li-O (l)	Li-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)	Zn-O (l)	Zn-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)	Mg-O (l)	Mg-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)
$d_{\mu}$ , Å	2,261	2,221	2,180	1,728	2,235	2,233	2,180	1,728	2,382	2,173	2,180	1,728
$f_c^{\mu}$	0,620	0,623	0,200	0,212	0,449	0,450	0,219	0,238	0,436	0,450	0,217	0,236
$\chi^{\mu}$	3,178	3,082	5,781	3,850	3,852	3,846	4,869	3,326	4,058	3,484	4,965	3,385
$q^{\mu}/e$	0,157	0,161	0,488	0,683	0,268	0,269	0,560	0,762	0,257	0,291	0,551	0,752
$G^{\mu}_{22}$	-0,056	0,014	-0,062	0,098	-0,058	0,014	-0,062	0,098	-0,048	0,015	-0,062	0,098
$d^{\mu}_{22}$	10,972	-2,594	3,02	-2,128	10,882	-2,581	2,206	-1,745	12,089	-2,822	2,292	-1,798
	$\sum d_{22} 9,269 \cdot 10^{-9}$ см/статВ				$\sum d_{22} 8,762 \cdot 10^{-9}$ см/статВ				$\sum d_{22} 9,761 \cdot 10^{-9}$ см/статВ			
	$\sum d_{22} 8,863$ см/статВ											
$G^{\mu}_{31}$	0,177	-0,144	-0,183	0,185	0,179	-0,149	-0,183	0,185	0,167	-0,118	-0,183	0,185
$d^{\mu}_{31}$	-34,905	26,724	8,895	-4,008	-33,854	28,066	6,498	-3,285	-42,515	22,292	6,749	-3,385
	$\sum d_{31} -3,294 \cdot 10^{-9}$ см/статВ				$\sum d_{31} -2,575 \cdot 10^{-9}$ см/статВ				$\sum d_{31} -16,859 \cdot 10^{-9}$ см/статВ			
	$\sum d_{22} -3,109$ см/статВ											
$G^{\mu}_{33}$	0,351	-0,033	-0,312	0,111	0,339	-0,038	-0,312	0,111	0,405	-0,016	-0,312	0,111
$d^{\mu}_{33}$	-69,161	6,171	15,134	-2,414	-64,081	7,139	11,056	-1,979	-102,91	3,011	11,484	-2,039
	$\sum d_{33} -50,270 \cdot 10^{-9}$ см/статВ				$\sum d_{33} -47,865 \cdot 10^{-9}$ см/статВ				$\sum d_{33} -90,454 \cdot 10^{-9}$ см/статВ			
	$\sum d_{22} -47,927$ см/статВ											

Таблица 2

Параметры химических связей, линейные и нелинейные оптические восприимчивости для кристалла  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Mg}$  (3,83:0,97) мол. %,  $\lambda = 1064$  нм

Параметры связи $\mu$	(1-x)(LiNbO <sub>3</sub> )				(x/2)(ZnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )				(x/2)(MgNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )			
	Li-O (l)	Li-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)	Zn-O (l)	Zn-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)	Mg-O (l)	Mg-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)
$d_{\mu}$ , Å	2,235	2,087	2,096	1,890	2,295	2,062	2,096	1,890	2,250	2,080	2,096	1,890
$f_c^{\mu}$	0,645	0,659	0,217	0,222	0,452	0,471	0,226	0,234	0,472	0,486	0,238	0,247
$\chi^{\mu}$	3,070	2,727	5,507	4,588	4,040	3,392	4,593	3,866	3,740	3,287	4,814	4,051
$q^{\mu}/e$	0,162	0,177	0,509	0,593	0,258	0,297	0,588	0,677	0,275	0,304	0,565	0,652
$G^{\mu}_{22}$	-0,029	-0,022	-0,035	0,076	-0,027	-0,023	-0,035	0,076	-0,028	-0,022	-0,035	0,076
$d^{\mu}_{22}$	5,470	3,354	1,779	-2,683	5,642	3,532	1,153	-1,829	6,693	4,182	1,444	-2,279
	$\sum d_{22} 7,920 \cdot 10^{-9}$ см/статВ.				$\sum d_{22} 8,499 \cdot 10^{-9}$ см/статВ.				$\sum d_{22} 10,041 \cdot 10^{-9}$ см/статВ.			
	$\sum d_{22} 7,661$ см/статВ											



Окончание таблицы 2

Параметры связи $\mu$	(1-x)(LiNbO <sub>3</sub> )				(x/2)(ZnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )				(x/2)(MgNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )			
	Li-O (l)	Li-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)	Zn-O (l)	Zn-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)	Mg-O (l)	Mg-O (s)	Nb-O (l)	Nb-O (s)
$G_{31}^{\mu}$	0,172	-0,147	-0,183	0,183	0,165	-0,134	-0,183	0,183	0,171	-0,144	-0,183	0,183
$d_{31}^{\mu}$	-32,669	22,123	9,328	-6,440	-35,402	20,565	6,048	-4,390	-40,516	26,783	7,570	-5,469
	$\sum d_{31} -7,659 \cdot 10^{-9}$ см/статВ				$\sum d_{31} -13,179 \cdot 10^{-9}$ см/статВ				$\sum d_{31} -11,632 \cdot 10^{-9}$ см/статВ			
	$\sum d_{22} -7,490$ см/статВ											
$G_{33}^{\mu}$	0,381	-0,036	-0,312	0,103	0,408	-0,026	-0,312	0,103	0,388	-0,033	-0,312	0,103
$d_{33}^{\mu}$	-72,346	5,414	15,923	-3,638	-86,479	3,914	10,325	-2,479	-92,046	6,171	12,923	-3,089
	$\sum d_{33} -54,647 \cdot 10^{-9}$ см/статВ				$\sum d_{33} -74,719 \cdot 10^{-9}$ см/статВ				$\sum d_{33} -76,041 \cdot 10^{-9}$ см/статВ			
	$\sum d_{22} -53,132$ см/статВ											

Полученные данные показывают, что размещение цинка и магния в позиции лития в целом усиливает эффективность преобразования второй гармоники, о чем говорит увеличение значений коэффициентов  $d_{ij}$  при учете соответствующих нелинейно-оптических коэффициентов связей  $Zn_{Li}$ -O,  $Mg_{Li}$ -O. При этом связи Li-O,  $Zn_{Li}$ -O,  $Mg_{Li}$ -O вносят наибольший вклад в суммарное значение коэффициентов  $d_{31}$ ,  $d_{33}$ ,  $d_{22}$  по соответствующим направлениям.

## Выводы

Полученные результаты показывают, что значения коэффициентов  $d_{ij}$  для кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Zn:Mg (3,83:0,97 мол. %), полученных методом гомогенного легирования, выше, чем соответствующие значения для кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Zn:Mg (3,74:1,09 мол. %), полученных методом прямого легирования (см. табл. 1, 2). Таким образом, кристалл LiNbO<sub>3</sub>:Zn:Mg (3,83:0,97 мол. %), полученный методом гомогенного легирования, является наиболее подходящей средой для нелинейного преобразования излучения с генерацией второй гармоники.

## Список источников

- Advances in lithium niobate photonics: development status and perspectives / G. Chen [et al.] // Advanced Photonics. 2022. Vol. 4 (3). P. 034003(1–43).
- Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching. 1<sup>st</sup> ed. Berlin: Springer, 2009. P. 49.
- Effect of Mg concentration on the domain reversal of Mg-doped LiNbO<sub>3</sub> / Y. Chen [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. P. 212904(1–3).
- Electro-optic coefficients  $r_{13}$  and  $r_{33}$  of singly Er<sup>3+</sup>-doped and In<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>-codoped LiNbO<sub>3</sub> crystals / W.-Y. Du [et al.] // J. Physics and Chemistry of Solids. 2016. Vol. 100. P. 101–106.
- Comparative study on optical properties of Yb<sup>3+</sup> doped LiNbO<sub>3</sub>:MgO and LiNbO<sub>3</sub>:ZnO laser crystals / K. Ning [et al.] // Optics Communications. 2015. Vol. 349. P. 94–97.
- Palatnikov M. N., Sidorov N. V. Some Fundamental Points of Technology of Lithium Niobate and Lithium Tantalate Single Crystals // Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides / ed. A. Pergament. 2014. Ch. II. P. 31–168.
- Получение и исследование кристаллов ниобата лития, легированных магнием и цинком / С. М. Маслбоева [и др.]. // Журнал неорганической химии. 2020. Т. 65, № 6. С. 856–864.
- Van V. J. Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. I. Electronic Dielectric Constant // Phys. Rev. 1969. Vol. 182 (3). P. 891–905.
- Levine B. F. d-Electron Effects on Bond Susceptibilities and Ionicities // Phys. Rev. B. 1973. Vol. 7 (7). P. 2591–2600.
- Xue D., Betzler K., Hesse H. Chemical bond analysis of the second order nonlinear optical behavior of Zn-doped lithium niobate // Optics Communications. 2000. Vol. 182. P. 167–173.
- Xue D., Zhang S. Bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities of LiXO<sub>3</sub> type complex crystals // Chem. Phys. 1998. Vol. 226. P. 307–318.
- Rietveld H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. P. 65–71.

## References

1. Chen G., Li N., Ng J. D., Lin H.-L., Zhou Y., Fu Y. H., Lee L. Y. T., Yu Y., Liu A.-Q., Danner A. J. Advances in lithium niobate photonics: development status and perspectives. *Advanced Photonics*, 2022, Vol. 4, No. 3, pp. 034003(1–43).
2. Volk T., Wöhlecke M. *Lithium Niobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching*. Berlin, Springer, 2009, pp. 249.
3. Chen Y., Yan W., Guo J., Chen S., Zhang G., Xia Z. Effect of Mg concentration on the domain reversal of Mg-doped LiNbO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 2005, Vol. 87, pp. 212904 (1–3).
4. Du W.-Y., Zhang P., Zhang Z.-B., Ren S., Wong W.-H., Yu D.-Y., Pun E. Y.-B., Zhang D.-L. Electro-optic coefficients  $r_{13}$  and  $r_{33}$  of singly Er<sup>3+</sup>-doped and In<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>-codoped LiNbO<sub>3</sub> crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, Vol. 100, pp. 101–106.
5. Ning K., Li B., Zhang Q., Hang Y., Shi Z. Comparative study on optical properties of Yb<sup>3+</sup> doped LiNbO<sub>3</sub>:MgO and LiNbO<sub>3</sub>:ZnO laser crystals. *Optics Communications*, 2015, Vol. 349, pp. 94–97.
6. Palatnikov M. N., Sidorov N. V. Some Fundamental Points of Technology of Lithium Niobate and Lithium Tantalate Single Crystals. *Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides*. 2014, ch. II, pp. 31–168.
7. Masloboeva S. M., Birjukova I. V., Palatnikov M. N., Tepljakova N. A. Poluchenie i issledovanie kristallov niobata litija, legirovannyh magniem i cinkom [Preparation and investigation of lithium niobate crystals doped with magnesium and zinc]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2020, Vol. 65, No. 6, pp. 856–864. (In Russ.).
8. Van V. J. Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. I. Electronic Dielectric Constant. *Physical Review*, 1969, Vol. 182, No. 3, pp. 891–905.
9. Levine B. F. d-Electron Effects on Bond Susceptibilities and Ionicities. *Physical Review B*, 1973, Vol. 7, No. 7, pp. 2591–2600.
10. Xue D., Betzler K., Hesse H. Chemical bond analysis of the second order nonlinear optical behavior of Zn-doped lithium niobate. *Optics Communications*, 2000, Vol. 182, pp. 167–173.
11. Xue D., Zhang S. Bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities of LiXO<sub>3</sub> type complex crystals. *Chemical Physics*, 1998, Vol. 226, pp. 307–318.
12. Rietveld H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, 1969, Vol. 2, pp. 65–71.

## Информация об авторах

**А. В. Кадетова** — технолог;

**М. Н. Палатников** — доктор технических наук, главный научный сотрудник;

**О. В. Токко** — кандидат физико-математических наук, доцент;

**А. И. Прусский** — кандидат физико-математических наук, доцент.

## Information about the authors

**A. V. Kadetova** — Engineer;

**M. N. Palatnikov** — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher;

**O. V. Tokko** — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor;

**A. I. Prusskii** — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 06.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.  
The article was submitted 06.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья  
УДК 678  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.031

## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИКРОСФЕР И ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА ПРОНИЦАЕМОСТИ СТенок ПО ГЕЛИЮ И ВОДОРОДУ

*Марина Федоровна Калачева<sup>1</sup>, Алексей Юрьевич Постников<sup>2</sup>, Максим Владимирович Царев<sup>3</sup>,  
Евгений Валерьевич Забавин<sup>4</sup>, Ирина Алексеевна Царева<sup>5</sup>, Александр Викторович Сисяев<sup>6</sup>,  
Владимир Александрович Симанов<sup>7</sup>, Павел Евгеньевич Половинкин<sup>8</sup>,  
Валерий Вадимович Мокрушин<sup>9</sup>, Ольга Юрьевна Забродина<sup>10</sup>,  
Анастасия Дмитриевна Селезнева<sup>11</sup>, Наталия Андреевна Склярова<sup>12</sup>*

<sup>1–12</sup>Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики (ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»), г. Саров, Россия

**Автор, ответственный за переписку:** Максим Владимирович Царев, [tsarev@dep19.vniief.ru](mailto:tsarev@dep19.vniief.ru)

### Аннотация

Изучены основные свойства алюмосиликатных микросфер с использованием аналитического оборудования. Проведены сравнительные эксперименты по оценке коэффициентов проницаемости стенок стекла по гелию и водороду, определены кинетические параметры процессов.

### Ключевые слова:

алюмосиликатные микросферы, коэффициент проницаемости, гелий, водород

### Для цитирования:

Изучение свойств алюмосиликатных микросфер и оценка коэффициента проницаемости стенок по гелию и водороду / М. Ф. Калачева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 170–175. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.031.

Original article

## INVESTIGATION OF PROPERTIES OF ALUMINUM SILICATE MICROSPHERES AND EVALUATION OF THE PERMEABILITY COEFFICIENT OF THE WALLS FOR HELIUM AND HYDROGEN

*Marina F. Kalacheva<sup>1</sup>, Alexsey Yu. Postnikov<sup>2</sup>, Maxim V. Tsarev<sup>3</sup>, Evgeniy V. Zabavin<sup>4</sup>,  
Irina A. Tsareva<sup>5</sup>, Aleksandr V. Sisyayev<sup>6</sup>, Vladimir A. Simanov<sup>7</sup>, Pavel E. Polovinkin<sup>8</sup>,  
Valeriy V. Mokrushin<sup>9</sup>, Olga Yu. Zabrodina<sup>10</sup>, Anastasia D. Selezneva<sup>11</sup>, Natalia A. Sklyarova<sup>12</sup>*

<sup>1–12</sup>FSUE «RFNC — VNIIEF», Sarov, Russia

**Corresponding author:** Maxim V. Tsarev, [tsarev@dep19.vniief.ru](mailto:tsarev@dep19.vniief.ru)

### Abstract

In this work, basic properties of aluminum silicate microspheres are studied using modern analytical equipment. Comparative experiments to assess the permeability coefficients of the glass walls for helium and hydrogen have been carried out, the kinetic parameters of the process have been determined.

### Keywords:

aluminum silicate, permeability coefficient, helium, hydrogen

### For citation:

Investigation of properties of aluminum silicate microspheres and evaluation of the permeability coefficient of the walls for helium and hydrogen / M. F. Kalacheva [et. al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 170–175. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.031.

### Введение

Зольные микросферы находят широкое применение во многих областях промышленности [1]. В литературе [2, 3] отмечена возможность использования микросфер для поглощения гелия и водорода, а также высокая избирательность диффузии гелия через стенки стеклянных микросфер [4, 5].

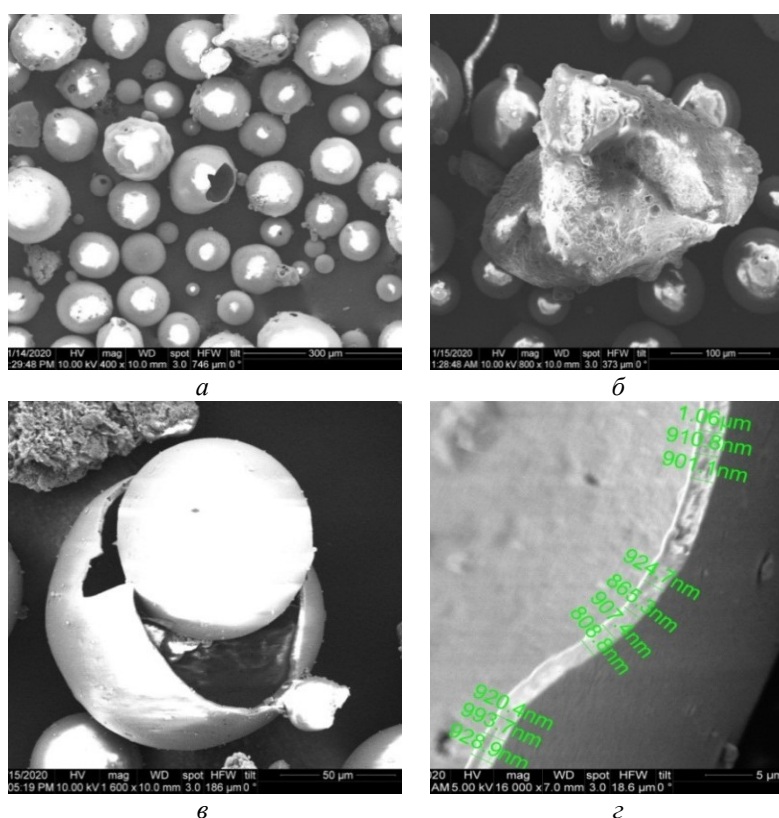
Целью настоящей работы являлось изучение свойств алюмосиликатных микросфер с использованием аналитического оборудования, а также экспериментальная проверка литературных данных о значениях коэффициентов проницаемости стенок микросфер по гелию и водороду.

### Задачи:

1. Определить фракционный состав, изучить морфологию индивидуальных частиц и измерить толщину стенок алюмосиликатных микросфер.
2. Определить элементный состав алюмосиликатных микросфер.
3. Провести эксперименты по насыщению алюмосиликатных микросфер гелием и водородом.
4. Описать с помощью математической модели кинетические параметры процесса.
5. Определить коэффициенты проницаемости стенок микросфер по гелию и водороду.

### Изучение свойств алюмосиликатных микросфер

Алюмосиликатные микросферы представляли собой легкосыпучий порошок преимущественно белого цвета. На рис. 1а–г приведены электронно-микроскопические (ЭМ) изображения алюмосиликатных микросфер, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.



**Рис. 1.** ЭМ-изображения фрагментов алюмосиликатных микросфер при различном увеличении: а — 400×; б — 1600×; в — 800×; г — 16000×

Из рис. 1а видно, что основная масса частиц порошка имеет преимущественно сферическую или округлую форму, а также целостную поверхностную структуру, однако в материале встречаются частицы несферической формы (см. рис. 1б) и присутствуют частицы с явными нарушениями поверхностной оболочки (см. рис. 1в). На рис. 1г приведено ЭМ-изображение с нанесенными маркерами, иллюстрирующими масштабируемое измерение толщины алюмосиликатного слоя микросферы. Как видно, толщина слоя частиц колеблется в диапазоне 0,81–1,06 мкм.

Методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМ) был установлен химический состав исследуемых алюмосиликатных микросфер. Суммарное содержание элементов во фрагментах поверхности частиц представлено в табл. 1, из которой видно, что качественный химический состав частиц случайной формы практически аналогичен химическому составу частиц сферической формы, однако для подобного рода частиц характерно повышенное содержание углерода и железа.

Таблица 1

Суммарное содержание элементов во фрагментах поверхности частиц

Содержание элементов по поверхности сферических частиц, мас. %														
C	O	F	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Cu	P		
5,50	44,39	0,20	0,36	0,22	18,17	28,79	0,48	0,32	0,53	0,55	0,36	0,12		
Содержание элементов по поверхности несферических частиц, мас. %														
C	O	F	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Cu	S	Cl	P
18,32	41,65	0,50	0,23	0,23	15,06	20,43	0,36	0,36	0,66	1,83	0,29	0,01	0,01	0,07

С использованием микроскопического компьютерного анализатора было определено поверхностное распределение размеров частиц алюмосиликатных микросфер и установлено, что средний размер частиц порошка составляет 104 мкм.

### Постановка эксперимента и результаты

Для проведения экспериментов по насыщению алюмосиликатных микросфер различными газами в металлический стаканчик объемом 16,85 см<sup>3</sup> на воздухе загружали алюмосиликатные микросферы массой 16,27 г, с утряской, но без подпрессовки. Стаканчик с веществом помещали в емкость аппарата насыщения с установленным на крышке цифровым преобразователем давления, работающем в диапазоне 0–1,6 МПа с погрешностью 0,05 %. В связи с тем, что во внутреннем объеме системы, а также в алюмосиликатных микросферах присутствовал воздух, для быстроты эксперимента процесс вакуумирования проводили путем откачки среды при нагреве до 280 °С в течение длительного времени до достижения остаточного давления, равного 3,3 Па. После прекращения изменения давления в системе откачку приостанавливали, а аппарат охлаждали до комнатной температуры в течение примерно 2 ч.

При исследовании сорбционной способности алюмосиликатных микросфер как по гелию, так и по водороду осуществляли заполнение емкости стаканчика газом до достижения начального давления — примерно 10 атм, после чего баллон с газом отсоединяли. Для отслеживания процесса заполнения внутренней полости осуществляли контроль давления газа в системе.

В ходе эксперимента по насыщению микросфер гелием в течение первых суток резко снижалось давление в системе до  $P = 650,7$  кПа, что свидетельствует о поглощении алюмосиликатными микросферами газа. По истечению 2 сут падение давления прекращалось, следовательно, был достигнут предел насыщения микросфер гелием ( $P_{\text{кон}} = 635,1$  кПа) [5].

При насыщении микросфер водородом по истечению 4 сут происходило постепенное снижение давления в системе до  $P_{\text{кон}} = 982,1$  кПа с характерной линейной зависимостью [6].

По окончании эксперимента из емкости стаканчика поэтапно скачивали гелием и водородом до достижения остаточного давления, равного 3,33 Па.

Проведенные эксперименты по насыщению алюмосиликатных микросфер газами могут быть описаны следующей математической моделью [7]:

$$\begin{cases} \frac{dp_2}{dt} = C_m \frac{3R_{\text{He}}T}{rd} (p_1 - p_2)^n \\ p_1 + \alpha p_2 = p_0, \end{cases}$$

где  $p_1(t) = p_0$ ,  $p_2(t) = 0$  — давление газа снаружи и внутри микросферы;  $C_m$  — коэффициент проницаемости материала стенки микросферы;  $R_{\text{He}}$  — универсальная газовая постоянная для газа;  $T$  — температура газа;  $d$  — толщина стенки микросфер;  $r$  — радиус внутренней полости микросферы;  $n$  — показатель степени;  $\alpha$  — отношение внутренней объем полостей всех микросфер к свободному объему.

В данной работе показатель степени  $n$  уравнения принимался равным 2,3 [2].

### Сравнение результатов эксперимента и математического моделирования

Для моделирования процесса поглощения газов алюмосиликатными микросферами выполнен ряд расчетов, в ходе которых был подобран коэффициент  $C_m$ .

На рис. 2а представлены зависимости поглощения гелия алюмосиликатными микросферами, полученные как в ходе эксперимента, так и рассчитанные по представленной выше математической модели. При этом коэффициент проницаемости стенок алюмосиликатных микросфер по гелию составил  $C_m = 3,1 \cdot 10^{-27}$  моль/(м·с·Па). На рис. 2б представлены аналогичные зависимости, полученные при поглощении водорода. Установлено, что коэффициент проницаемости стенок алюмосиликатных микросфер по водороду равен  $C_m = 6,2 \cdot 10^{-30}$  моль/(м·с·Па).

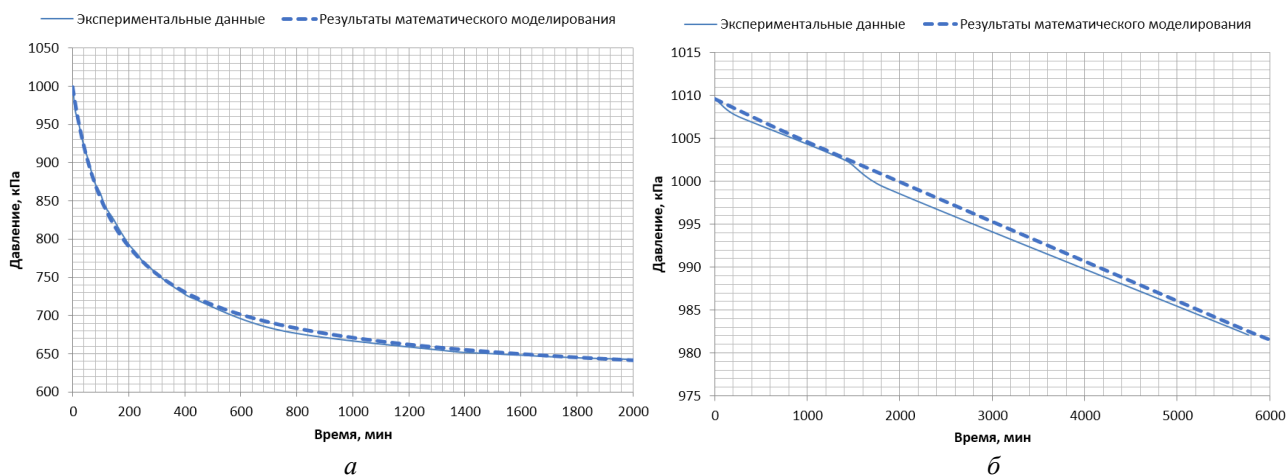


Рис. 2. Сравнение временных зависимостей давления, реализующегося в системе

Максимальное отличие в значениях давления, определенных как в эксперименте, так и в результате математического моделирования, не превышает 5 %. Данный факт подтверждает корректность выбранной математической модели и полученных значений коэффициентов проницаемости стенок по различным газам.

### Сравнение результатов математического моделирования и литературных данных

Таблица 2  
 Оценка коэффициента проницаемости стенок микросфер по гелию и водороду

Наименование газа	Коэффициент проницаемости стенок микросфер, моль/(м·с·Па)	
	Экспериментальные данные	Литературные данные
Гелий (He)	$3,1 \cdot 10^{-27}$	$3,2 \cdot 10^{-23}$ [7]
Водород (H <sub>2</sub> )	$6,2 \cdot 10^{-30}$	$4,5 \cdot 10^{-20}$ (D <sub>2</sub> ) [3]
		$3,7 \cdot 10^{-20}$ (TD) [3]
		$2,6 \cdot 10^{-20}$ (T <sub>2</sub> ) [3]

Составлена сводная табл. 2, в которой представлены полученные значения коэффициента проницаемости стенок по гелию и водороду в сравнении с имеющимися литературными данными.

Из таблицы видно, что имеются существенные отличия в показателях степени коэффициентов проницаемости стенок микросфер, полученных в данной работе и литературных источников. Это можно объяснить тем, что коэффициенты проницаемости стенок микросфер по гелию

и водороду определялись для разных стеклошариков и при различных технологических режимах.

По результатам экспериментов, можно судить, что алюмосиликатные микросферы обладают большей проницаемостью по гелию в сравнении с водородом. В работе [8] данный факт обуславливается тем, что скорость диффузии атомов гелия протекает до 65 % быстрее в отличие от водорода. Помимо прочего, продвижение диффундирующих атомов водорода может задерживаться в результате химических сил связывания и электрического взаимодействия при проникновении через силикатную среду. Также данное обстоятельство авторы работы [5] объясняют тем, что водород образует временные связи с ионами кислорода, более устойчивые, чем связи, которые может образовывать гелий.

Полученные результаты экспериментов могут быть использованы в системах «пассивной» очистки газовых смесей, в том числе содержащих изотопы водорода, например, для селективного извлечения гелия.

## Выводы

1. Алюмосиликатные микросферы представляют собой белый легкосыпучий порошок, состоящий из частиц преимущественно сферической формы с размером 27–295 мкм, при этом средний размер частиц составляет 104 мкм с толщиной стенки от 0,81 до 1,06 мкм.

2. Согласно проведенным экспериментам доказана высокая избирательность диффузии гелия через стекло по сравнению с водородом (коэффициент проницаемости стенок алюмосиликатных микросфер по гелию равен  $3,1 \cdot 10^{-27}$  моль/(м·с·Па), по водороду —  $6,2 \cdot 10^{-30}$  моль/(м·с·Па)).

## Список источников

1. Дрожжин В. С. Полые микросферы в золах уноса электростанций // Сборник научных статей. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 125.
2. Верещагин А. С., Зиновьев В. Н., Пак А. Ю. Оценка коэффициента проницаемости стенок микросфер // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2010. Т. 5. С. 8–16.
3. Веселов А. В., Изгородин В. М., Комлева Г. В. Исследование проницаемости стекла полых микросфер для изотопов водорода // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами «IHISM-04»: сб. докл. Второго междунар. семинара. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2005. С. 158–164.
4. Thorben W., Ralf M., Joachim D. Hydrogen permeation through glass. Lausanne: Frontiers Media S.A., 2020. Vol. 6. P. 1–7.
5. Taylor N. W., Rast W. The diffusion of helium and of hydrogen through pyrex chemically resistant glass // Phys. 1938. Vol. 6. P. 612–619.
6. Shelby Y. E., Raszewski F. C., Hall M. M. Encyclopedia of Electrochemical power sources. NY: Elsevier, 2009. P. 488–492.
7. Верещагин А. С., Казанин И. В., Зиновьев В. Н. Математическая модель проницаемости микросфер с учетом их дисперсионного распределения // Вестник НГУ. Серия: Прикладная механика и техническая физика. 2013. Т. 2. С. 88–96.
8. Финкельштейн Д. Н. Инертные газы. 2-е изд. М.: Наука, 1987. С. 111–128.

## References

1. Drozhzhin V. S. Polye mikrosfery v zolakh unosa elektrostantsii: *Sbornik nauchnykh statey* [The hollow microspheres in work of power plant: Abstracts of the scientific articles]. Sarov, RFNC–VNIIEF, 2009, pp. 125.
2. Vereschagin A. S., Zinoviev V. N., Pak A. Yu. Otsenka koeffitsienta pronitsaemosti stenok mikrosfer [Assessment of the permeability coefficient of microspheres walls]. *Vestnik NGU* [Herald of the NSU], 2010, Vol. 5, pp. 8–16. (In Russ.)
3. Veselov A. V., Izgorodin V. M., Komleva G. V. Issledovanie pronitsaemosti stekla polykh microspher dlya izotopov vodoroda [Investigation of permeability of hollow microspheres glass for hydrogen isotopes]. *Vzaimodeistvie izotopov vodoroda s konstruktivnymi materialami "IKHISM-04"*: *Sbornik dokladov Vtorogo mezhdunarodnogo seminara* [Interaction of hydrogen isotopes with structural materials "IHISM-04": Abstracts of the Second international seminar]. Sarov, RFNC–VNIIEF, 2005, pp. 158–164.
4. Thorben W., Ralf M., Joachim D. Hydrogen permeation through glass. Lausanne, Frontiers Media S.A, 2020, Vol. 6, pp. 1–7.
5. Taylor N. W., Rast W. The diffusion of helium and of hydrogen through pyrex chemically resistant glass. Pennsylvania, 1938, Phys. 6, pp. 612–619.
6. Shelby Y. E., Raszewski F. C., Hall M. M. Encyclopedia of Electrochemical power sources. NY, Elsevier, 2009, pp. 488–492.
7. Vereschagin A. S., Kazanin I. V., Zinoviev V. N. Matematicheskaya model' pronitsaemosti mikrosfer s uchetom ikh dispersionnogo raspredeleniya [The mathematical model of the microspheres permeability in terms of their dispersion distribution]. *Vestnik NGU* [Herald of the NSU], 2013, Vol. 2, pp. 88–96. (In Russ.)
8. Finkel'shtein D. N. *Inertnye gazy* [The noble gases]. Moscow, Nauka, 1987, pp. 111–128.

*Информация об авторах*

**М. Ф. Калачева** — инженер-исследователь;  
**А. Ю. Постников** — кандидат физико-математических наук, начальник научно-исследовательского отделения;  
**М. В. Царев** — кандидат физико-математических наук, начальник научно-исследовательского отдела;  
**Е. В. Забавин** — начальник научно-исследовательской группы;  
**И. А. Царева** — ведущий инженер-исследователь;  
**А. В. Сисяев** — ведущий инженер-исследователь;  
**В. А. Симанов** — пенсионер;  
**П. Е. Половинкин** — лаборант;  
**В. В. Мокрушин** — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;  
**О. Ю. Забродина** — инженер-исследователь 2-й категории;  
**А. Д. Селезнева** — инженер-исследователь 3-й категории;  
**Н. А. Склярова** — инженер-исследователь 3-й категории.

*Information about the authors*

**M. F. Kalacheva** — Research Engineer;  
**A. Yu. Postnikov** — PhD (Physics and Mathematics), Head of research division;  
**M. V. Tsarev** — PhD (Physics and Mathematics), Head of research department;  
**E. V. Zabavin** — Head of research group;  
**I. A. Tsareva** — Leading Research Engineer;  
**A. V. Sisyayev** — Leading Research Engineer;  
**V. A. Simanov** — a retired employee;  
**P. E. Polovinkin** — assistant;  
**V. V. Mokrushin** — PhD (Physics and Mathematics), Leading Researcher;  
**O. Yu. Zabrodina** — 2d category Research Engineer;  
**A. D. Selezneva** — 3d category Research Engineer;  
**N. A. Sklyarova** — 3d category Research Engineer.

Статья поступила в редакцию 26.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.



Научная статья  
УДК 544.6.018.42-16  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.032

## ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

**Александра Владимировна Климова<sup>1</sup>, Зоя Алексеевна Михайловская<sup>2</sup>,  
Елена Станиславовна Буянова<sup>3</sup>, Софья Александровна Петрова<sup>4</sup>**

<sup>1,3</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
г. Екатеринбург, Россия

<sup>1,2</sup>Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого УрО РАН,  
г. Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup>Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup>bbgiyongchy@gmail.com

<sup>2</sup>zozoikina@mail.ru

<sup>3</sup>elena.buyanova@urfu.ru

<sup>4</sup>danaus@mail.ru

### Аннотация

Проведен твердофазный синтез молибдатов стронция и кальция, допированных висмутом и ванадием. Общая электропроводность составов исследована методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 300–650 °С. Наибольшую электропроводность показывают твердые растворы на основе молибдата стронция. Для оценки вклада электронной проводимости сделаны измерения величины общей электропроводности при различном парциальном давлении кислорода.

### Ключевые слова:

шеелиты, электропроводность, молибдаты

### Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-73-10048.

### Для цитирования:

Электропроводящие характеристики шеелитоподобных систем на основе молибдатов кальция и стронция / А. В. Климова, З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, С. А. Петрова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 176–180. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.032.

Original article

## ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SCHEELITE-TYPE SYSTEMS BASED ON CALCIUM AND STRONTIUM MOLYBDATE

**Alexandra V. Klimova<sup>1</sup>, Zoya A. Mikhailovskaya<sup>2</sup>, Elena S. Buyanova<sup>3</sup>, Sofia A. Petrova<sup>4</sup>**

<sup>1,3</sup>Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin Institute of Natural Sciences and Mathematics, Yekaterinburg, Russia

<sup>1,2</sup>The Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

<sup>4</sup>Institute of Metallurgy Ural Branch of the of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

<sup>1</sup>bbgiyongchy@gmail.com

<sup>2</sup>zozoikina@mail.ru

<sup>3</sup>elena.buyanova@urfu.ru

<sup>4</sup>danaus@mail.ru

### Abstract

Strontium and calcium molybdates doped with bismuth and vanadium were synthesised by a conventional solid state method. The total electrical conductivity of the compositions was studied by impedance spectroscopy in the temperature range of 300–650 °C. The highest electrical conductivity is shown by solid solutions based on strontium molybdate. To estimate the contribution of electronic conductivity, measurements of the total electrical conductivity were made at various partial pressures of oxygen.

### Keywords:

scheelite, conductivity, molybdates

### Funding:

the study was financially supported by the Russian Science Foundation grant No. 20-73-10048.

#### For citation:

Electrical conductivity of scheelite-type systems based on calcium and strontium molybdates / A. V. Klimova, Z. A. Mikhailovskaya, E. S. Buyanova, S. A. Petrova // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 176–180. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.032.

#### Введение

В последние годы шеелитоподобные фазы на основе  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{SrMoO}_4$  вызывают огромный интерес как материалы для науки и техники. Твердые растворы такого типа обладают широким разнообразием физико-химических свойств и могут использоваться в качестве катализаторов и фотокатализаторов, сцинтилляционных детекторов, твердотельных лазеров, пигментов, а также как материалы в фотолюминесцентных и микроволновых устройствах [1, 2].

Свойства этих соединений зависят не только от природы ионов-заместителей в А- и В-позициях структуры [3], но и от варианта используемых методов синтеза [4, 5].

Замещение катионных позиций в молибдатах кальция и стронция может проходить по нескольким механизмам: возникновение катионных вакансий в А-подрешетке с образованием фаз состава  $\text{A}_{1-3x}\text{M}_{2x}\Phi_x\text{BO}_4$  [6], внедрение дополнительных атомов кислорода с образованием фаз  $\text{A}_{1-x}\text{M}_x\text{BO}_{4+x/2}$  [7] и введение второго допанта с более низкой степенью окисления ( $\text{A}_{1-2x}\text{Me}^{3+}_x\text{Me}^{5+}_x\text{O}_4$  или  $\text{A}_{1-x}\text{Me}^{3+}_x\text{B}_{1-x}\text{Me}^{5+}_x\text{O}_4$ ) [8].

В шеелитоподобных соединениях на основе молибдата кальция и стронция ионный транспорт осуществляется в основном за счет междоузельного переноса ионов кислорода [7], генерация которых облегчается в ходе деформации полиэдров  $\text{MoO}_4$ , обеспеченной замещением подрешетки. Таким образом, в результате варьирования химического состава можно получить материалы с разнообразными функциональными характеристиками.

Целью данной работы является изучение влияния природы допантов на структуру и электропроводящие характеристики шеелитоподобных твердых растворов на основе молибдатов кальция и стронция.

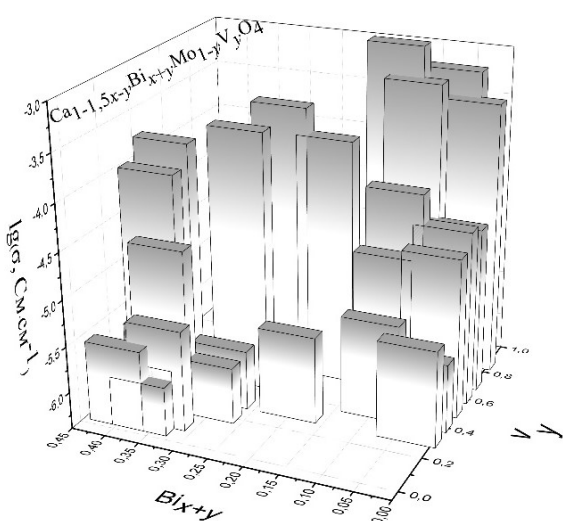
#### Результаты исследований

Исследуемые твердые растворы с общими формулами  $(\text{Sr/Ca})_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_x\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$  ( $\Phi$  — вакансия) синтезированы по стандартной керамической технологии с использованием следующих исходных солей и оксидов:  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Все вещества были предварительно прокалены для удаления адсорбированной влаги и газов при 500–600 °С в течение 4 ч, затем их стехиометрические количества взвешивали и перетирали в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Полученные смеси отжигали со ступенчатым повышением температуры в диапазоне 500–700 °С в течение 9 ч на каждой стадии и промежуточным перетиранием, общее время отжига составило около 36 ч.

Аттестация порошков проведена методом РФА. Для систем состава  $\text{Ca}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  наблюдается более широкая область существования твердых растворов, чем для систем  $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  [9]. В системах на основе молибдата стронция, как и запланировано при выбранных концентрациях допантов, получены анион-дефицитные составы с общей формулой  $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_x\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ . Образование таких систем объясняется особенностью структуры шеелитов, в которых дефицит кислорода должен сопровождаться обобществлением вершин полиэдров  $\text{MoO}_4$  вследствие сжатия элементарной ячейки.

При низких концентрациях висмута (до  $x = 0,3$ ) твердые растворы кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $I_4/a$ ). При возрастании концентрации висмута возникает сверхструктурное упорядочение (пр. гр.  $I_4/a$ ), связанное с селективным заселением атомами висмута одной из А-позиций в элементарной ячейке.

Параметры элементарной ячейки исследуемых твердых растворов меняются в соответствии с ионными радиусами допантов и матричных ионов:  $r\text{Ca}^{2+}_{\text{VIII}} = 1,12\text{Å}$ ,  $r\text{Sr}^{2+}_{\text{VIII}} = 1,26\text{Å}$ ,  $r\text{Bi}^{3+}_{\text{VIII}} = 1,17\text{Å}$ ,  $r\text{Mo}^{6+}_{\text{IV}} = 0,41\text{Å}$ ,  $r\text{V}^{5+}_{\text{IV}} = 0,355\text{Å}$  [10]. В системе на основе молибдата кальция одновременное



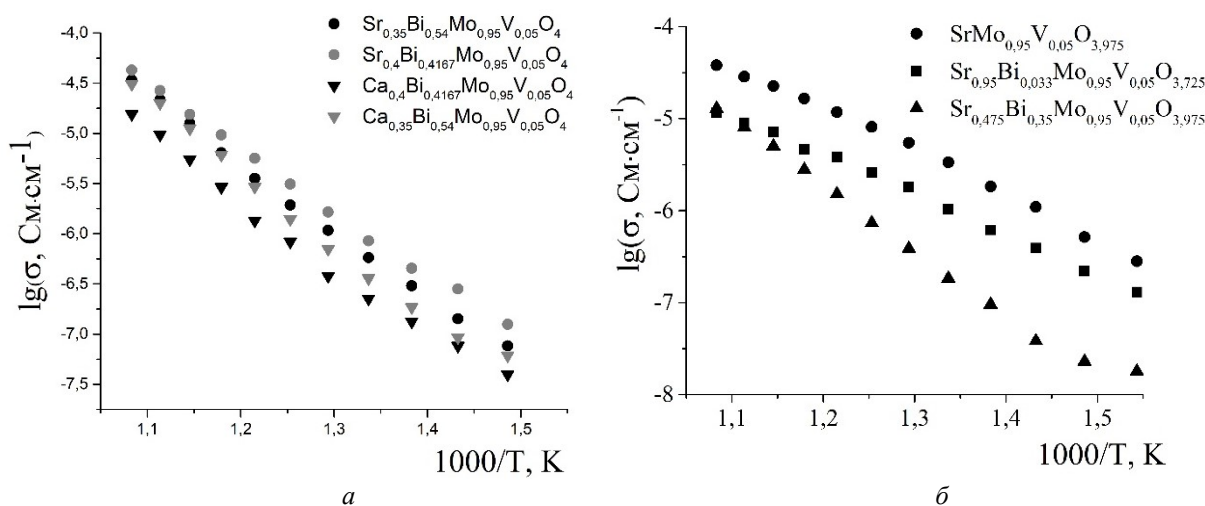
**Рис. 1.** График зависимости общей электропроводности от содержания допантов в системе  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_x\text{V}_y\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  при  $550^\circ\text{C}$

допирование висмутом и ванадием приводит к немонотонному росту объема элементарной ячейки. У составов на основе молибдата стронция наблюдается сжатие элементарной ячейки за счет замещения матричных ионов ионами висмута и ванадия меньшего радиуса.

Общая электропроводность полученных систем была оценена методом импедансной спектроскопии. Измерения проводились на таблетированных образцах с платиновыми электродами на двухконтактной ячейке в интервале температур  $650\text{--}300^\circ\text{C}$  в режиме охлаждения. По результатам обработки годографов импеданса построены температурные зависимости (графики) общей электропроводности всех исследуемых составов в аррениусовских координатах. Электропроводность твердых растворов  $(\text{Sr}/\text{Ca})_{1-1.5x-y}\text{Bi}_x\text{V}_y\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  немонотонно растет с увеличением содержания висмута и ванадия в системах (рис. 1). При этом у образцов на основе молибдата стронция проводимость примерно на порядок величины выше,

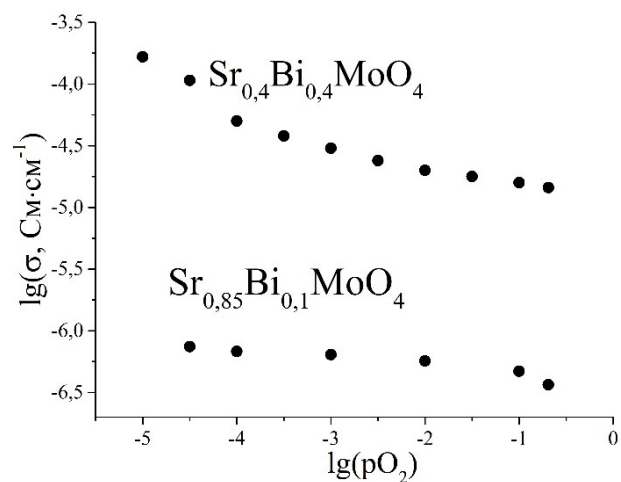
чем для образцов на основе молибдата кальция (рис. 2а). Данное явление может быть объяснено более высокой подвижностью ионов кислорода в этом случае в силу больших объемов элементарной ячейки молибдатов стронция.

Для анион-дефицитной серии  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$  наблюдается противоположная зависимость: общая электропроводность системы падает при допировании висмутом и ванадием (рис. 2б). Эффект понижения общей электропроводности можно объяснить конкуренцией механизмов возникновения заряда. Анионные вакансии забирают возможность междузельного кислорода, образовавшегося в результате введения висмута в систему, участвовать в переносе заряда.



**Рис. 2.** Температурные зависимости электропроводности избранных составов систем: а —  $(\text{Sr}/\text{Ca})_{1-1.5x-y}\text{Bi}_x\text{V}_y\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ ; б —  $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$

Для выявления возможного вклада электронной проводимости измерены величины общей электропроводности в среде с пониженным парциальным давлением кислорода.



**Рис. 3.** Зависимость логарифма электропроводности от парциального давления кислорода составов Sr<sub>0,4</sub>Bi<sub>0,4</sub>MoO<sub>4</sub> и Sr<sub>0,85</sub>Bi<sub>0,1</sub>MoO<sub>4</sub> при температуре 650 °С

висмутом и ванадием молибдатов кальция и стронция. С помощью РФА определены границы области существования твердых растворов. Полученные образцы обладают тетрагональной (Пр. гр. I<sub>4</sub>/a) структурой.

Рассчитаны параметры элементарных ячеек. В пределах одной серии зависимость параметров ячеек от состава имеет линейный вид. Общая электропроводность составов исследована методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в диапазоне температур 650–300 °С. В ходе измерения проводимости от парциального давления кислорода оценен вклад электронной составляющей в общую электропроводность систем. Из полученных данных обнаружено, что электропроводность системы на основе молибдата стронция будет несколько выше во всей области температур, чем электропроводность системы на основе молибдата кальция.

#### Список источников

1. Carbon-coated nanophase CaMoO<sub>4</sub> as anode material for Li ion batteries / N. Sharma [et al.] // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 504–512.
2. Photocatalytic and luminescent properties of SrMoO<sub>4</sub> phosphors prepared via hydrothermal method with different stirring speeds / Y. Zhu [et al.] // J. Mater. Sci. Technol. 2017. Vol. 33. P. 23–39.
3. CaMoO<sub>4</sub>: Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> phosphors: microwave synthesis, characterization, tunable luminescence properties and energy transfer mechanism / Y. Zhai [et al.] // Optik. 2018. Vol. 164. P. 433–442.
4. On the sol-gel preparation of different tungstates and molybdates / A. Zalga [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. Vol. 105. P. 3–11.
5. Controlled synthesis of CaMoO<sub>4</sub> and SrMoO<sub>4</sub> rods by a simple sonochemical method / Y. Wang [et al.] // J. Ceram. Soc. Jpn. 2012. Vol. 120. P. 378–381.
6. Correlation between vibrational modes and dielectric properties in (Ca<sub>1-3x</sub>Bi<sub>2x</sub>Φ<sub>x</sub>)MoO<sub>4</sub> ceramics / J. Guo [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. Vol. 35. P. 4459–4464.
7. Esaka T. Ionic conduction in substituted scheelite-type oxides Solid State Ion. 2000. Vol. 136. P. 1–9.
8. Effects of co-doped Li<sup>+</sup> ions on luminescence of CaWO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> nanoparticles / X. Yang [et al.] // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2014. Vol. 25. P. 3996–4000.
9. ABO<sub>4</sub> type scheelite phases in (Ca/Sr)MoO<sub>4</sub>-BiVO<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> systems: synthesis, structure and optical properties / Z. A. Mikhaylovskaya [et al.] // Chimica Techno Acta. 2021. Vol. 8. P. 20218204.
10. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. 1976. Vol. 32. P. 751–767.
11. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study on α- and γ-Bismuth Molybdate Surfaces Exposed to hydrogen, Propene, and Oxygen / A. Ayame [et al.] // Appl. Catal. A: Gen. 2002. Vol. 227. P. 7–17.

Было обнаружено, что при понижении парциального давления кислорода электропроводность исследуемых составов растет, причем при больших концентрациях висмута рост более существенен (рис. 3). Данная зависимость говорит о наличии электронной компоненты проводимости, которая увеличивается с ростом концентрации висмута. При уменьшении парциального давления кислорода на поверхности зерен наблюдается частичное обратимое восстановление молибдена до более низких степеней окисления, что и приводит к росту электронной компоненты электропроводности и увеличению электропроводности [11].

#### Выводы

По стандартной твердофазной технологии проведен синтез замещенных

## References

1. Sharma N., Shaju K. M., Rao G. V. S., Chowdari B. V. R., Dong Z. L. Carbon-coated nanophase  $\text{CaMoO}_4$  as anode material for Li ion batteries. *Chemistry of Materials*, 2004, Vol. 16, pp. 504–512.
2. Zhu Y., Zheng G., Dai Z., Zhang L., Ma Y. Photocatalytic and luminescent properties of  $\text{SrMoO}_4$  phosphors prepared via hydrothermal method with different stirring speeds. *Journal of Materials Science and Technology*, 2017, Vol. 33, pp. 23–39.
3. Zhai Y., Zhao X., Liu C., Song P., Jing X., Han Y., Wang J.  $\text{CaMoO}_4$ :  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  phosphors: microwave synthesis, characterization, tunable luminescence properties and energy transfer mechanism. *Optik*, 2018, Vol. 164, pp. 433–442.
4. Zalga A., Moravec Z., Pinkas J., Kareiva A. On the sol-gel preparation of different tungstates and molybdates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, Vol. 105, pp. 3–11.
5. Wang Y., Yang L., Wang Y., Wang X., Han G. Controlled synthesis of  $\text{CaMoO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4$  rods by a simple sonochemical method *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2012, Vol. 120, pp. 378–381.
6. Guo J., Randall C. A., Zhou D., Zhang G., Zhang C., Jin B., Wang H. Correlation between vibrational modes and dielectric properties in  $(\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x)\text{MoO}_4$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, Vol. 35, pp. 4459–4464.
7. Esaka T. Ionic conduction in substituted scheelite-type oxides. *Solid State Ionics*, 2000, Vol. 136, pp. 1–9.
8. Yang X., Wang Y., Wang N., Wang S., Gao G. Effects of co-doped  $\text{Li}^+$  ions on luminescence of  $\text{CaWO}_4$ : $\text{Sm}^{3+}$  nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, Vol. 25, pp. 3996–4000.
9. Mikhaylovskaya Z. A., Buyanova E. S., Petrova S. A., Klimova A. V.  $\text{ABO}_4$  type scheelite phases in  $(\text{Ca}/\text{Sr})\text{MoO}_4$ - $\text{BiVO}_4$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  systems: synthesis, structure and optical properties. *Chimica Techno Acta*, 2021, Vol. 8, pp. 20218204.
10. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 1976, Vol. 32, pp. 751–767.
11. Ayame A., Uchida K., Iwataya M., Miyamoto M. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study on  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Bismuth Molybdate Surfaces Exposed to hydrogen, Propene, and Oxygen. *Applied Catalysis A: General*, 2002, Vol. 227, pp. 7–17.

## Информация об авторах

**А. В. Климова** — аспирант, младший научный сотрудник;

**З. А. Михайловская** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

**Е. С. Буянова** — кандидат химических наук, доцент;

**С. А. Петрова** — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

## Information about the authors

**A. V. Klimova** — Graduate Student, Junior Researcher;

**Z. A. Mikhailovskaya** — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

**E. S. Buyanova** — PhD (Chemistry), Assistant Professor;

**S. A. Petrova** — PhD (Physics and Mathematics), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 27.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 27.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья  
УДК 54-438; 543.41; 543.422.7; 546.57; 546.05  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.033

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЙОДИД-ИОНОВ

**Татьяна Сергеевна Колесникова<sup>1</sup>, Марина Олеговна Горбунова<sup>2</sup>, Игорь Ефимович Уфлянд<sup>3</sup>**

<sup>1-3</sup>Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Ростовский государственный медицинский университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>1</sup>tkol@sfedu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9652-2978>

<sup>2</sup>mg700@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2792-8816>

<sup>3</sup>ieuflyand@sfedu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7164-8168>

### Аннотация

В настоящее время значительно возрос интерес химиков-аналитиков к металлосодержащим нанокompозитам. Это связано, прежде всего, с возможностью их применения в качестве оптических сенсоров. Действие таких сенсоров основано на явлении поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Результатом данного исследования является разработка нового чувствительного метода определения йодид-ионов, основанного на использовании бумаги, модифицированной наночастицами (НЧ) серебра. Йодиды, окисляясь под действием специальных реагентов, образуют молекулярный йод, который экстрагируется потоком воздуха и переносится на чувствительный бумажный слой, содержащий НЧ. Взаимодействие НЧ с йодом приводит к отслеживаемым оптическим изменениям. Определен предел обнаружения (0,01 мг/л) и диапазон определяемых концентраций (0,03–0,3 мг/л) йодид-ионов.

### Ключевые слова:

металлосодержащие нанокompозиты, наночастицы серебра, бумажные тест-полоски, йодид-ионы

### Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 22-13-00260

### Для цитирования:

Колесникова, Т. С. Использование серебросодержащих нанокompозитов в анализе йодид-ионов / Т. С. Колесникова, М. О. Горбунова, И. Е. Уфлянд // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 181–185. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.033.

Original article

## USE OF SILVER-CONTAINING NANOCOMPOSITES FOR THE DETERMINATION OF IODIDE IONS

**Tatiana S. Kolesnikova<sup>1</sup>, Marina O. Gorbunova<sup>2</sup>, Igor E. Uflyand<sup>3</sup>**

<sup>1-3</sup>Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

<sup>2</sup>Rostov State Medical University, Rostov-on-Don, Russia

<sup>1</sup>tkol@sfedu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9652-2978>

<sup>2</sup>mg700@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2792-8816>

<sup>3</sup>ieuflyand@sfedu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7164-8168>

### Abstract

At present, the interest of analytical chemists in metal-containing nanocomposites has increased significantly. This is primarily due to the possibility of their application as optical sensors. The operation of such sensors is based on the phenomenon of surface plasmon resonance (SPR). The result of this study is the development of a new sensitive method for the determination of iodide ions based on the use of paper modified with silver nanoparticles (NPs). Iodides, oxidized under the action of special reagents, form molecular iodine, which is extracted by an air flow and transferred to a sensitive paper layer containing NPs. The interaction of NPs with iodine leads to traceable optical changes. The limit of detection (0.01 mg/L) and the range of determined concentrations (0.03–0.3 mg/L) of iodide ions were determined.

### Keywords:

metal-containing nanocomposites, silver nanoparticles, paper test strips, iodide ions

### Funding:

the work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 22-13-00260.

### For citation:

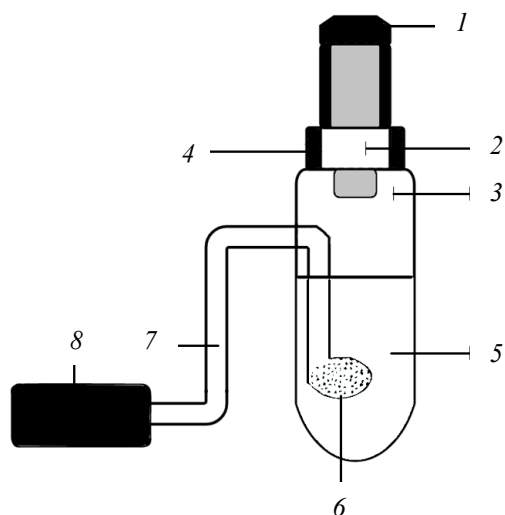
Kolesnikova, T. S. Use of silver-containing nanocomposites for the determination of iodide ions / T. S. Kolesnikova, M. O. Gorbunova, I. E. Uflyand // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 181–185. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.033.

## Введение

Известно, что разработка простых, дешевых и безопасных для окружающей среды тест-средств для оперативного внелабораторного анализа — одно из важнейших направлений развития аналитической химии. Экономически и экологически оправданной стратегией решения этой задачи является нанесение химических реагентов на удобный в использовании носитель. К перспективным средствам можно отнести индикаторные порошки и бумажные тест-полоски. При этом важен поиск новых реагентов, обладающих заданными химико-аналитическими параметрами. Именно они должны обеспечивать требуемые метрологические характеристики анализа и, по возможности, повышать селективность определения. Будучи очень подходящими в качестве таких реагентов, в настоящее время интенсивно исследуются нанокompозитные материалы на основе наночастиц серебра. Стоит отдельно отметить, что НЧ серебра выгодно выделяются среди различных НЧ металлов за счет проявления широкого спектра свойств: выдающейся плазмонной активности, антибактериальной активности, химической стабильности, хорошей тепло- и электропроводности, каталитической активности [1–5].

Ранее нами было описано использование наночастиц серебра в анализе галогенидов [6–13]. В продолжение этих исследований целью нашей работы стала разработка чувствительного метода внелабораторного анализа объектов на содержание иодид-ионов. Для разработанного метода выявлены предел обнаружения (0,01 мг/л) и диапазон определяемых концентраций (0,03–0,3 мг/л) йодидов.

## Результаты исследований



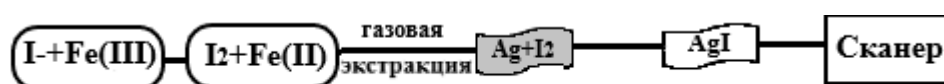
**Рис. 1.** Установка для динамической газовой экстракции:  
1 — резиновая пробка; 2 — тест-полоска; 3 — стеклянный сосуд для анализируемого раствора; 4 — держатель тест-полосок; 5 — реакционная смесь; 6 — стеклянный барботер; 7 — полимерный шланг; 8 — воздушный микрокомпрессор

Рабочие растворы веществ готовили растворением их точных навесок или аликвот в дистиллированной воде, полученной с помощью системы очистки воды Millipore Simplicity (Merk Millipore). Стандартные растворы йодидов готовили путем разбавления соответствующих аликвот исходного стандартного раствора (0,01 г/л) непосредственно перед использованием. Раствор йодида калия стандартизировали аргентометрическим титрованием. Массу веществ определяли на аналитических весах 2-го класса ВЛР-20 (Госметр) с погрешностью  $\pm 0,0001$  г.

Рабочие растворы помещали в установку для динамической экстракции газов (рис. 1). Она состояла из стеклянного сосуда для анализируемого раствора (3), закрытого резиновой пробкой (1), внутри которой находился держатель тест-полосок (4) с зажатой тест-полоской (РИБ) (2), воздушного микрокомпрессора (8), соединенного со стеклянным барботером (6), впаянным в сосуд, полимерным шлангом (7). Затем к рабочим растворам добавляли растворы сульфата железа (III) и серной кислоты. Для прокачки воздуха через реактивную систему в лабораторных условиях использовали микрокомпрессор Hailea Aco-6601. Полоски извлекали и сканировали с помощью сканера Canon CanoScan LiDE 210 (Canon) на белом фоне с разрешением 300 ppi. Отсканированные изображения обрабатывали в графическом редакторе Adobe Photoshop 7.0 в режиме RGB путем усреднения цветовых координат RGB отдельных пикселей в пределах круглой реактивной зоны.

Принцип предлагаемого подхода к определению йодидов основан на их мягком окислении до йода с помощью Fe (III) и последующем его динамическом извлечении из раствора потоком воздуха

с одновременным детектированием РИБ. Мягкое окисление позволяет превратить йодид-ион в летучий йод. Стоит обратить внимание на то, что Fe (III) не взаимодействует с бромидами и хлоридами, что устраняет их мешающее влияние, существенно заметное в случае таких сильных окислителей, как перманганат калия. Динамическая газовая экстракция позволяет пространственно отделить йод от мешающих ионов и других нелетучих соединений в растворе, тогда как бумага, модифицированная НЧ Ag, обеспечивает его обнаружение. Реакция йода с иммобилизованными НЧ Ag приводит к их окислению и появлению на тест-полоске белого пятна. Уменьшение интенсивности цвета можно отслеживать с помощью обычного сканера посредством измерения цветовых координат RGB, необходимых для построения калибровочной кривой для определения содержания иодидов. Этот принцип схематически представлен на рис. 2.



**Рис. 2.** Схема определения йодидов на основе динамической газовой экстракции и колориметрического обнаружения на бумаге, модифицированной НЧ серебра

Коэффициенты экспоненциальных уравнений  
цветовых координат

	<b>R</b>	<b>G</b>	<b>B</b>
<b>y</b>	115±2	103±2	94±2
<b>A</b>	90±4	81±2	72±3
<b>t</b>	0,34±0,03	0,29±0,02	0,17±0,02
<b>A/t</b>	265	279	424
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9900	0,9947	0,9917

Для построения калибровочной кривой готовилась серия стандартных растворов. Для этого аликвоту (0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 мл соответственно) раствора йодида калия (0,01 г/л) пипеткой переносили в мерные колбы вместимостью 100 мл и разбавляли до метки дистиллированной водой. Приготовленные растворы последовательно помещали в реакционный стеклянный сосуд (см. рис. 1). Затем добавляли 2 мл концентрированной серной кислоты и 10 мл

раствора Fe (III) (0,5 моль/л). Горлышко сосуда плотно закрывали пробкой, внутри которой находился держатель тест-полосок с РИБ, модифицированной наночастицами Ag. Включали воздушный микрокомпрессор и барботировали воздух через раствор со скоростью 2,8–3,0 л/мин в течение 20 мин. После этого тест-полоску извлекали и сканировали. Полученное изображение было проанализировано с точки зрения цветовых координат *R*, *G*, *B*. Координата цвета *B* использовалась для построения калибровочной кривой. Доказано, что зависимость цветовых координат от концентрации йодидов адекватно описывается экспоненциальным уравнением первого порядка:  $y = y_0 + A(1 - e^{-Ct})$ , где *y* — цветовая координата *R*, *G* или *B*, *C* — концентрация аналита, *y*<sub>0</sub>, *A* и *t* — параметры регрессии.

Рассчитанные параметры регрессии для калибровочных кривых приведены в таблице.

## Выводы

Разработан чувствительный метод внелабораторного определения йодид-ионов. Подобраны оптимальные условия эксперимента (реагенты, их концентрации, скорость подачи воздушного потока). Определен предел обнаружения (0,01 мг/л) и диапазон определяемых концентраций (0,03–0,3 мг/л) йодидов. Благодаря высокой селективности газовой экстракции этот метод требует лишь минимальной предварительной обработки пробы, что упрощает анализ. Другими преимуществами метода являются эффективность, простота и низкая стоимость.

## Список источников

1. The bactericidal effect of silver nanoparticles / J. R. Morones [et al.] // *Nanotechnology*. 2005. Vol. 16. P. 2346.
2. Silver nanoparticle — *E. coli* colloidal interaction in water and effect on *E. coli* survival / A. Dror-Ehre [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. Vol. 339. P. 521–526.
3. Antifungal effects of citronella oil against *Aspergillus niger* ATCC 16404 / W. Li [et al.] // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2013. Vol. 7. P. 7483–7492.



4. Sharma V. K., Yngard R. A., Lin Y. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009. Vol. 145. P. 83–96.
5. Synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles and their application as a surface plasmon resonance-based sensor of hydrogen peroxide P. Vasileva [et al.] // *Colloids Surf., A.* 2011. Vol. 382. P. 203–210.
6. An improved step-by-step airflow/paper-based colorimetric method for highly selective determination of halides in complex matrices / M. O. Gorbunova [et al.] // *Talanta.* 2020. Vol. 219. P. 121254.
7. A dynamic gas extraction-assisted paper-based method for colorimetric determination of bromides / M. O. Gorbunova [et al.] // *Anal. Methods.* 2020. Vol. 12. P. 587–594.
8. Determination of iodide based on dynamic gas extraction and colorimetric detection by paper modified with silver triangular nanoplates / M. O. Gorbunova [et al.] // *Microchem. J.* 2019. Vol. 145. P. 729–736.
9. Gorbunova M. O., Bayan E. M. A novel paper-based sensor for determination of halogens and halides by dynamic gas extraction // *Talanta.* 2019. Vol. 199. P. 513–521.
10. Dynamic gas extraction of iodine in combination with a silver triangular nanoplate-modified paper strip for colorimetric determination of iodine and of iodine-interacting compounds / M. O. Gorbunova [et al.] // *Microchim. Acta.* 2019. Vol. 186. P. 188.
11. Towards highly selective detection using metal nanoparticles: A case of silver triangular nanoplates and chlorine / V. V. Apyari [et al.] // *Talanta.* 2018. Vol. 176. P. 406–411.
12. Selective determination of chloride ions using silver triangular nanoplates and dynamic gas extraction / M. O. Gorbunova [et al.] // *Sens. Actuators B.* 2018. Vol. 256. P. 699–705.
13. Получение реактивных индикаторных бумаг с треугольными нанопластинками серебра для химического анализа / В. В. Апяри [и др.] // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2017. Т. 58, № 4. С. 170–177.

## References

1. Morones J. R., Elechiguerra J. L., Camacho A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J. T., Yacaman M. J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 2005, Vol. 16, pp. 2346.
2. Dror-Ehre A., Mamane H., Belenkova T., Markovich G., Adin A. Silver nanoparticle — *E. coli* colloidal interaction in water and effect on *E. coli* survival. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, Vol. 339, pp. 521–526.
3. Li W., Shi Q., Chen Y.B., Ouyang Y.-S., Duan S.-S. Antifungal effects of citronella oil against *Aspergillus niger* ATCC 16404. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, Vol. 97, pp. 7483–7492.
4. Sharma V. K., Yngard R. A., Lin Y. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, Vol. 145, pp. 83–96.
5. Vasileva P., Donkova B., Karadjova I., Dushkin C. Synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles and their application as a surface plasmon resonance-based sensor of hydrogen peroxide. *Colloids and Surfaces A*, 2011, Vol. 382, pp. 203–210.
6. Gorbunova M. O., Apyari V. V., Baulina A. A., Garshina M. S., Kulyaginova M. S., Shevchenko A. V., Furletov A. A., Dmitrienko S. G., Zolotov Y. A. An improved step-by-step airflow/paper-based colorimetric method for highly selective determination of halides in complex matrices. *Talanta*, 2020, Vol. 219, pp. 121254.
7. Gorbunova M. O., Garshina M. S., Kulyaginova M. S., Apyari V. V., Furletov A. A., Garshev A. V., Dmitrienko S. G., Zolotov Y. A. A dynamic gas extraction-assisted paper-based method for colorimetric determination of bromides. *Analytical Methods*, 2020, Vol. 12, pp. 587–594.
8. Gorbunova M. O., Baulina A. A., Kulyaginova M. S., Apyari V. V., Furletov, A. A., Garshev A. V., Dmitrienko S. G. Determination of iodide based on dynamic gas extraction and colorimetric detection by paper modified with silver triangular nanoplates. *Microchemical Journal*, 2019, Vol. 145, pp. 729–736.
9. Gorbunova M. O., Bayan E. M. A novel paper-based sensor for determination of halogens and halides by dynamic gas extraction. *Talanta*, 2019, Vol. 199, pp. 513–521.
10. Gorbunova M. O., Baulina A. A., Kulyaginova M. S., Apyari V. V., Furletov A. A., Volkov P. A., Bochenkov V. E., Starukhin A. S., Dmitrienko S. G. Dynamic gas extraction of iodine in combination with a silver triangular nanoplate-modified paper strip for colorimetric determination of iodine and of iodine-interacting compounds. *Microchimica Acta*, 2019, Vol. 186, pp. 188.
11. Apyari V. V., Gorbunova M. O., Shevchenko A. V., Furletov A. A., Volkov P. A., Garshev A. V., Dmitrienko S. G., Zolotov Y. A. Towards highly selective detection using metal nanoparticles: A case of silver triangular nanoplates and chlorine. *Talanta*, 2018, Vol. 176, pp. 406–411.
12. Gorbunova M. O., Shevchenko A. V., Apyari V. V., Furletov A. A., Volkov P. A., Garshev A. V., Dmitrienko S. G. Selective determination of chloride ions using silver triangular nanoplates and dynamic gas extraction. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, Vol. 256, pp. 699–705.

13. Апыри V. V., Furletov A. A., Garshev A. V., Volkov P. A., Gorbunova M., Shevchenko A. V. Preparation of Reagent Indicator Papers with Silver Triangular Nanoplates for Chemical Analysis. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2017, Vol. 72, pp. 167–173.

***Информация об авторах***

**Т. С. Колесникова** — преподаватель;

**М. О. Горбунова** — кандидат химических наук, доцент;

**И. Е. Уфлянд** — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой.

***Information about the authors***

**T. S. Kolesnikova** — Teacher;

**M. O. Gorbunova** — PhD (Chemistry), Assistant Professor;

**I. E. Uflyand** — Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of department.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья  
УДК 54.057+54.061  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.034

## СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ Mg-Al ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I)

**Елена Константиновна Копкова<sup>1</sup>, Дмитрий Владимирович Майоров<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева  
Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия*

<sup>1</sup>*e.kopkova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0194-2855>*

<sup>2</sup>*d.maiorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>*

### Аннотация

Синтезированы Mg-Al слоистые двойные гидроксиды со структурой гидроталькита. Исследованы сорбционные свойства синтезированного образца по отношению к ионам цветных металлов — Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I). Рассчитаны емкости адсорбционного монослоя образца Mg-Al слоистого гидроксида, составляющие 2,13, 2,21, 1,88 и 3,48 ммоль/г по отношению к ионам Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I) соответственно. Показано, что процесс сорбции описывается кинетической моделью псевдо-второго порядка и протекает в смешанно-диффузионном режиме.

### Ключевые слова:

синтез, слоистые двойные гидроксиды, сточные воды, водоочистка, ионы Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I), сорбция

### Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0015.

### Для цитирования:

Копкова, Е. К. Сорбционная способность слоистых двойных гидроксидов Mg-Al по отношению к ионам Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I) / Е. К. Копкова, Д. В. Майоров // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 186–192. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.034.

Original article

## SORPTION CAPACITY OF Mg-Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDES WITH RESPECT TO Co (II), Cu (II), Sr (II) AND Cs (I) IONS

**Elena K. Kopkova<sup>1</sup>, Dmitriy V. Mayorov<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

<sup>1</sup>*e.kopkova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0194-2855>*

<sup>2</sup>*d.maiorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>*

### Abstract

Mg-Al layered double hydroxides with a hydrotalcite structure have been synthesized. The sorption properties of the synthesized sample with respect to non-ferrous metal ions — Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Cs<sup>+</sup> are investigated. The capacities of the adsorption monolayer of the Mg-Al layered hydroxide sample were calculated, amounting to 2.13, 2.21, 1.88 and 3.48 mmol/g with respect to Co(II), Cu(II), Sr(II) and Cs(I) ions, respectively. It is shown that the sorption process is described by a pseudo-second-order kinetic model and proceeds in a mixed diffusion mode.

### Keywords:

synthesis, layered double hydroxides, wastewater, water treatment, Co (II), Cu (II), Sr (II) and Cs (I) ions, sorption

### Funding:

State task on the topic of research No. FMEZ-2022-0015.

### For citation:

Копкова, Е. К. Sorption capacity of Mg-Al layered double hydroxides with respect to Co (II), Cu (II), Sr (II) and Cs (I) ions / Е. К. Копкова, Д. В. Майоров // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 186–192. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.034.

## Введение

Разработка новых методов удаления токсичных примесей и загрязняющих веществ из природных и сточных вод современных производств является актуальной и важной задачей [1, 2]. Одним из наиболее эффективных методов для достижения поставленных целей является сорбционный [3]. Он отличается относительной простотой аппаратного оформления и эксплуатации, высокой технологичностью и возможностью автоматизации, позволяет удалять загрязнения широкой природы до концентраций, не превышающих ПДК, при этом какие-либо вторичные загрязнения отсутствуют.

В качестве сорбентов обычно используются традиционные реагенты: активированный уголь, цеолиты, глины, силикагель, оксид алюминия, синтетические неорганические и органические ионообменные смолы и др. [4, 5].

Ранее было установлено, что слоистые двойные гидроксиды (СДГ) являются перспективными адсорбентами, обладающими высокой адсорбционной эффективностью [6, 7]. Они представляют собой класс природных и синтетических слоистых материалов состава  $[(M^{z+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{A+}[(anion^{n-})_{A/n}mH_2O]$ , где  $M^{z+}$  — металл в степени окисления +2 ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и др.),  $M^{3+}$  — металл в степени окисления +3 ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и др.),  $anion$  — практически любой анион, который не образует устойчивых комплексов с этими металлами ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и др.) [8, 9].

Авторами [10] было показано, что слоистый двойной гидроксид магния и алюминия в карбонатной форме (Mg-Al СДГ), полученный по разработанному в ИХТРЭМС КНЦ РАН способу [11], является эффективным сорбентом по отношению к комплексным ферроцианидным ионам  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  и  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .

Цель настоящих исследований — изучение сорбционных свойств этого образца Mg-Al СДГ по отношению к ионам Co (II), Cu (II), Sr (II) и Cs (I), из которых  $Co^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  являются типичными загрязнителями, присутствующими в водах Мурманской обл. вследствие действия в регионе предприятий горно-металлургического комплекса (Кольская ГМК), а извлечение долгоживущих и высокотоксичных радионуклидов цезия и стронция — одна из наиболее актуальных задач при переработке жидких радиоактивных отходов.

### Экспериментальная часть

Синтез СДГ осуществляли согласно запатентованной технологии [11], он протекал в соответствии с уравнением химической реакции:



Химический состав образцов определяли на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 400, анализаторе Eltra CS-2000 методом ИК-спектроскопии, а также на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ELAN-9000 DRC-e.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на приборе SHIMADZU XRD-600 в диапазоне углов  $2\theta$  от  $6^\circ$  до  $70^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  и рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 ( $Cu_{K\alpha}$ -излучение). Фазовый состав идентифицировали с использованием Международной базы дифракционных данных JCPDC-ICDD 2002. Дифференциально-термический анализ (ДТА) выполняли на приборе STA 409 фирмы Netzsch. Структурно-поверхностные характеристики определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами ВЕТ и ВЖН.

Определение сорбционной емкости Mg-Al СДГ и констант адсорбционного равновесия относительно ионов  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Cs^+$  проводили методом ограниченного объема раствора.

Расчет сорбционной емкости  $a_p$  осуществляли по уравнению

$$a_p = \frac{C_n - C_p}{m} V, \quad (1)$$

где  $C_n$  и  $C_p$  — начальная и равновесная концентрации ионов  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  или  $Cs^+$ , ммоль/л;  $V$  — объем раствора, л;  $m$  — масса навески образца СДГ, г.

Обработку экспериментальных данных осуществляли по уравнениям сорбции Фрейндлиха и Ленгмюра в координатах их линейных уравнений (уравнения 2 и 3, соответственно):

$$\ln a_p = \ln k_p + (1/n)C_p \quad (2)$$

$$\frac{C_p}{a_p} = \frac{1}{a_\infty \cdot k_p} + \frac{C_p}{a_\infty}, \quad (3)$$

где  $a_p$  — величина адсорбции в состоянии равновесия;  $a_\infty$  — емкость адсорбционного монослоя;  $k_p$  — константа адсорбционного равновесия;  $C_p$  — равновесная концентрация вещества;  $1/n$  — константа Фрейндлиха.

Изучение кинетики сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  проводили на модельных растворах статическим методом. Обработку экспериментальных данных осуществляли по уравнениям химической кинетики псевдопервого (уравнение Лагергрена [12]) и псевдвторого (уравнение Хо и Маккея [13]) порядка и по уравнениям в координатах их линейных форм (уравнения 4 и 5 соответственно):

$$-\ln(a_p - a_t) = \ln a_p + k \cdot t \quad (4)$$

$$\frac{t}{a_t} = (k \cdot a_p^2)^{-1} + a_p^{-1} \cdot t, \quad (5)$$

где  $k$  — константа скорости реакции;  $t$  — время от начала процесса сорбции.

Расчет сорбционной емкости ( $a_t$ ) в момент времени  $t$  от начала процесса сорбции емкости образца Mg-Al СДГ осуществляли по уравнению

$$a_t = (C_n - C_t)V \cdot m^{-1}, \quad (6)$$

где  $C_n$  и  $C_t$  — начальная и в момент времени  $t$  концентрация ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  в растворе, ммоль/л, соответственно;  $V$  — объем раствора, л;  $m$  — масса навески образца, г.

### Результаты и обсуждение

По данным РФА, ДТА и химического анализа, полученный образец представлял собой слоистый гидроксид состава  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\cdot\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с хорошо выраженной структурой и удельной поверхностью ( $S_{\text{уд}}$ ) 43,82 м<sup>2</sup>/г. Более подробно физико-химические свойства образца представлены в работе [14]. На рис. 1 представлены полученные экспериментальные данные по изучению равновесных характеристик образца Mg-Al СДГ.

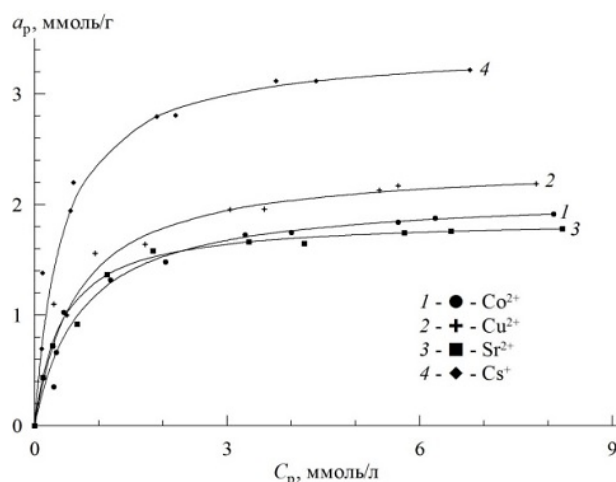


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  на образце Mg-Al СДГ

Емкость адсорбционного монослоя ( $a_\infty$ ) и константы адсорбционного равновесия ( $k_p$ ) Mg-Al СДГ по отношению к ионам  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$

Ион	$a_\infty$ , ммоль/г (мг·экв/г)	$k_p$ , л/ммоль
$\text{Co}^{2+}$	2,133 (4,266)	1,149
$\text{Cu}^{2+}$	2,209 (4,418)	1,845
$\text{Sr}^{2+}$	1,883 (3,766)	2,094
$\text{Cs}^+$	3,477 (3,477)	1,965

Обработка результатов экспериментов по линейным формам уравнений Фрейндлиха (4) и Ленгмюра (5) (рис. 2) показала, что коэффициенты детерминации  $R^2$  для уравнений Ленгмюра, описывающих процесс сорбции, лежат в диапазоне 0,985–0,999, в то время как для уравнений Фрейндлиха — 0,780–0,914. Таким образом, уравнение Ленгмюра более точно описывает процессы сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  на синтезированном образце Mg-Al СДГ. Исходя

из того, что тангенс угла наклона прямых (рис. 2)  $\text{tg } \alpha = 1/a_\infty$ , а отрезок, отсекаемый на оси  $y$ , пропорционален  $1/(a_\infty \cdot k_p)$ , были рассчитаны емкости адсорбционного монослоя Mg-Al СДГ по отношению к ионам  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  и константы адсорбционного равновесия уравнения Ленгмюра (табл.).

На рис. 3 представлены экспериментальные кинетические данные сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  на Mg-Al СДГ в координатах  $t - a_t/a_p$ , где  $a_p$  — равновесная концентрация.

Математическая обработка экспериментальных данных показала (рис. 4), что кинетическая модель псевдодвухго порядка более точно описывает экспериментальные данные по сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  на Mg-Al СДГ (коэффициент детерминации  $R_1^2 = 0,967 - 0,989 < R_2^2 = 0,999$ ). Процесс сорбции  $\text{Cs}^+$  адекватно описывается кинетической моделью и псевдопервого порядка, и псевдодвухго порядка ( $R_1^2 = 0,991 \approx R_2^2 = 0,999$ ).

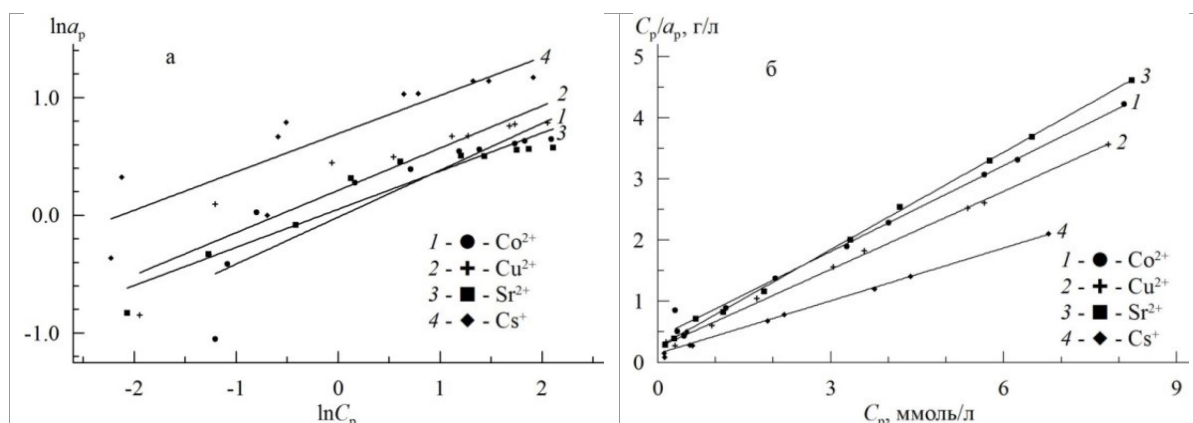


Рис. 2. Изотермы сорбции  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  ионов на Mg-Al СДГ в координатах линейных форм уравнений Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б)

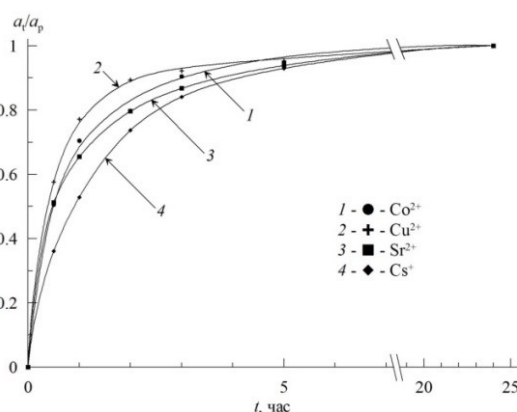


Рис. 3. Кинетические кривые процесса сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  из водного раствора образцами Mg-Al СДГ

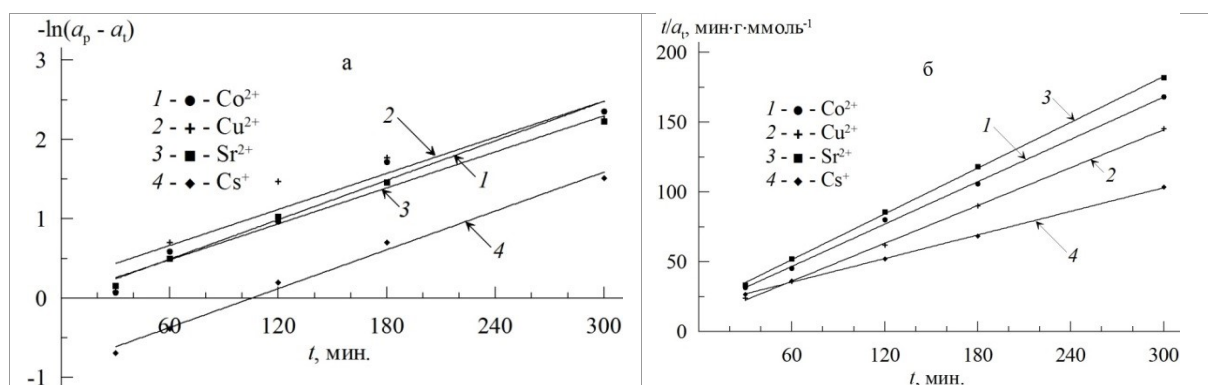


Рис. 4. Кинетические кривые уравнений псевдопервого (а) и псевдодвухго (б) порядка в линейной форме

Для выявления лимитирующей стадии кинетики сорбционного процесса были использованы модели диффузионной кинетики Бойда [15] и Морриса — Вебера [16], предполагающие анализ полученных кинетических данных в координатах  $-\ln(1-F) - t$  и  $F - t^{1/2}$  соответственно (рис. 5), где  $F = a_t/a_p$ . Значения коэффициентов детерминации ( $R^2$ ) для внешне- и внутреннедиффузионных моделей (0,886–0,991 и 0,806–0,947 соответственно) свидетельствуют о том, что обе модели адекватно описывают процесс ( $R^2_{\text{внутр}} \approx R^2_{\text{внеш}} > 0,8$ ), что говорит о протекании процесса в смешанно-диффузионном режиме.

## Выводы

Mg-Al слоистые гидроксиды, полученные методом твердофазного синтеза, являются перспективными материалами для извлечения ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  из сточных вод промышленных предприятий и очистки питьевой воды.

Равновесная емкость Mg-Al СДГ по отношению к ионам  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  составляет 2,13, 2,21, 1,88 и 3,48 ммоль/г соответственно, что хорошо согласуется с величинами, отмеченными в международной практике.

Процесс сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  протекает в смешанно-диффузионном режиме: в процесс сорбции вовлекается не только внешняя поверхность материала, но внутренняя поверхность зерен, обусловленная их пористостью.

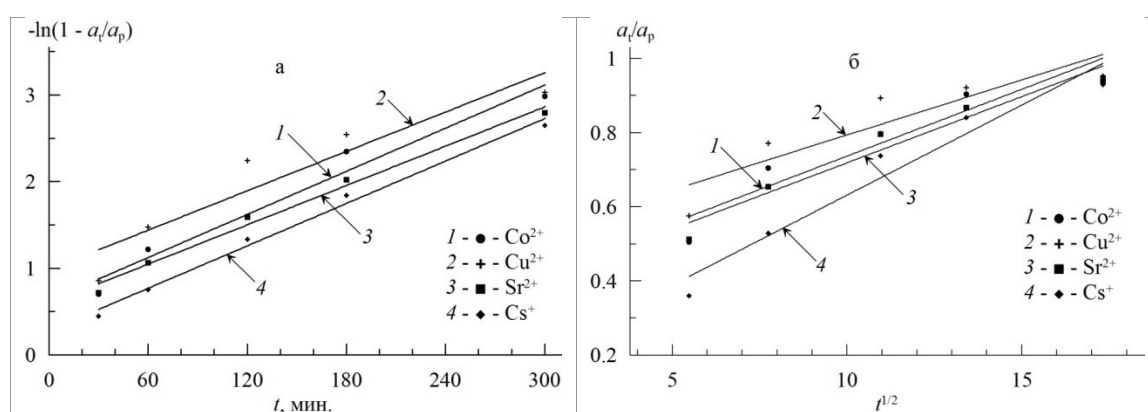


Рис. 5. Интегральные кинетические кривые сорбции  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  на Mg-Al СДГ в координатах: а —  $-\ln(1-F) - t$ ; б —  $F - t^{1/2}$

## Список источников

1. Перлов А. Г. Технологии очистки природных вод. М.: АСВ, 2016. С. 600.
2. Recent Advancement of Coagulation — Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment / Teh C. Y. [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res., 2016. Vol. 55, No. 16. P. 4363–4389.
3. The influence of surface chemistry on activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol from aqueous solution / R. Considine [et al.] // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2001. No. 179. P. 271–280.
4. Su F., Lu C., Hu S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2010. No. 353, P. 83–91.
5. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres / R. Hao [et al.] // J. Hazard. Mater. 2012. No. 209–210. P. 137–145.
6. Adsorption and thermal desorption of Cr(VI) on Li/Al layered double hydroxide / S. L. Wang [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. No. 277. P. 8–14. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.10.073
7. Thermal evolution of the structure of a Mg-Al- $\text{CO}_3$  layered double hydroxide: sorption reversibility aspects / Y. Kim [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. No. 43. P. 4559–4570.
8. Cavani F., Trifiro F., Vassari A. Hydrotalcite — type anionic clays: preparation properties and applications // Catal. Today. 1991. Vol. 11. P. 173–301.
9. Layered double hydroxides: present and future / Edit. by V. Rives. N. Y.: Nova Publishers, 2001. 439 p.

10. Копкова Е. К., Майоров Д. В., Кондратенко Т. В. Сорбция цианидных комплексных ионов Fe (II, III) из водных растворов слоистым двойным гидроксидом магния и алюминия, полученным методом твердофазного синтеза // *Химическая технология*. 2021. № 8. С. 345–354. doi:10.31044/1684-5811-2021-22-8-345-354.
11. Патент № 2678007 Российская Федерация, МПК C01F 5/00(2006.01), C01F 7/00(2006.01). Способ получения слоистого гидроксида магния и алюминия: № 2017142488: заявл. 12.05.2017; опублик. 22.01.2019 / Матвеев В. А., Майоров Д. В. 7 с.
12. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances // *Kung Sven Vetén Hand*. 1898. Vol. 24:1. P. 39–45.
13. Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G. Separation and Purification Methods. 2000. No. 29 (2). P. 189–232.
14. Gorbacheva T. T., Mayorov D. V., Fokina N. V. Layered Double Mg-Al Hydroxides to Dephosphate Municipal Effluents // *Inorganic Materials: Appl. Res.* 2021. Vol. 12, No. 5. P. 1257–1264. doi:10.1134/S2075113321050129.
15. Бойд Г. Е. Адамсон А. В., Майерс Л. С. Хроматографический метод разделения ионов. М.: Химия, 1949. 333 с.
16. Weber Jr. W. J., Morris J. C., Sanit J. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution // *J. Sanitary Engineering Division*. 1963. Vol. 89. P. 31–38.

## References

1. Perlov A. G. *Tehnologii ochistki prirodnyh vod* [Natural water purification technologies]. Moscow, ASV, 2016, 600 p.
2. Teh C. Y., Budiman P. M., Shak K. P. Y., Wu T. Y. Recent Advancement of Coagulation — Flocculation and its Application in Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, Vol. 55, No. 16, pp. 4363–4389.
3. Considine R., Denoyel R., Pendleton P., Schumann R., Wong S. H. The influence of surface chemistry on activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, No. 179, pp. 271–280.
4. Su F., Lu C., Hu S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, No. 353, pp. 83–91.
5. Hao R., Xiao X., Zuo X. X., Nan J. M., Zhang W. D. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, No. 209–210, pp. 137–145.
6. Wang S. L., Hseu R. J., Chang R. R., Chiang P. N., Chen J. H., Tzou Y. M. Adsorption and thermal desorption of Cr (VI) on Li/Al layered double hydroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, No. 277. pp. 8–14, doi:10.1016/j.colsurfa.2005.10.073.
7. Kim Y., Yang W., Liu P. K. T., Sahimi M., Tsotsis T. T. Thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide: sorption reversibility aspects. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, No. 43, pp. 4559–4570.
8. Cavani F., Trifiro F., Vassari A. Hydrotalcite — type anionic clays: preparation properties and applications. *Catalysis Today*, 1991, Vol. 11, pp. 173–301.
9. Layered double hydroxides: present and future. New York, Nova Publishers, 2001, 439 p.
10. Копкова Е. К., Майоров Д. В., Кондратенко Т. В. Сорбция цианидных комплексных ионов Fe (II, III) из водных растворов слоистым двойным гидроксидом магния и алюминия, полученным методом твердофазного синтеза [Adsorption of cyanide complex Fe (II, III) ions from aqueous solutions with layered double hydroxide of magnesium and aluminum obtained by solid-phase synthesis]. *Himicheskaja tehnologija* [Chemical technology], 2021, No. 8, pp. 345–354, doi:10.31044/1684-5811-2021-22-8-345-354. (In Russ.)
11. Matveev V. A., Mayorov D. V. *Sposob polucheniya sloistogo gidroksida magniya i alyuminiya: Patent No. 2678007 Rossijskaya Federaciya, MPK C01F 5/00(2006.01), C01F 7/00(2006.01)* [Method for obtaining layered magnesium and aluminum hydroxide: Patent No. 2678007 Russian Federation. MPK C01F 5/00(2006.01), C01F 7/00(2006.01)], No. 2017142488: заявл. 12.05.2017; опублик. 22.01.2019, 7 p.
12. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, Vol. 24:1, pp. 39–45.
13. Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G. Separation and Purification Methods, 2000, No. 29 (2), pp. 189–232.
14. Gorbacheva T. T., Mayorov D. V., Fokina N. V. Layered Double Mg-Al Hydroxides to Dephosphate Municipal Effluents. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2021, Vol. 12, No. 5. pp. 1257–1264. doi:10.1134/S2075113321050129.
15. Boyd G. E. Adamson A. V., Majers L. S. *Hromatograficheskij metod razdelenija ionov* [Chromatographic method of ion separation]. Moscow, Chemistry, 1949, 333 p.
16. Weber Jr. W. J., Morris J. C., Sanit J. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 1963, Vol. 89, pp. 31–38.



*Информация об авторах*

**Е. К. Копкова** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;  
**Д. В. Майоров** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

*Information about the authors*

**E. K. Kopkova** — PhD (Engineering), Senior Researcher;  
**D. V. Mayorov** — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 09.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 09.11.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Краткое сообщение  
УДК 544.228  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.035

## ДОПИРОВАНИЕ НИОБАТОВ ВИСМУТА КАК ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ПИРОХЛОРОВ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

**Мария Сергеевна Королева<sup>1</sup>, Алексей Галинурович Краснов<sup>2</sup>, Ирина Вадимовна Пийр<sup>3</sup>**

<sup>1-3</sup>Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар, Россия

<sup>1</sup>marikorolevas@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8060-0334>

<sup>2</sup>alexey-krasnov@rambler.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6849-4129>

<sup>3</sup>piyr-iv@chemi.komisc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4562-1110>

### Аннотация

Показан подход к получению высокоэнтропийных составов со структурой пирохлора с диэлектрическими свойствами на основе замещенных ниобатов висмута. Проведен синтез ряда составов, установлены области формирования соединений со структурой пирохлора. Исследованы оптические и диэлектрические свойства полученных составов. Показано, что образцы являются широкозонными полупроводниками и диэлектрические показатели зависят от поляризуемости катионов-заместителей и размеров агломератов.

### Ключевые слова:

пирохлор, замещенный ниобат висмута, синтез, диэлектрические свойства

### Благодарности:

статья выполнена при поддержке государственного задания Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН № 122040100040-0 и Совета по грантам Президента РФ № МК-1525.2022.1.3. Исследование выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и Центра коллективного пользования Института математики и механики им. Н.Н. Красовского УрО РАН.

### Для цитирования:

Королева, М. С. Допирование ниобатов висмута как подход к получению высокоэнтропийных пирохлоров с диэлектрическими свойствами / М. С. Королева, А. Г. Краснов, И. В. Пийр // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 193–197. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.035.

Brief report

## DOPING BISMUTH NIOBATES AS AN APPROACH TO OBTAINING HIGH-ENTROPY PYROCHLORES WITH DIELECTRIC PROPERTIES

**Mariia S. Koroleva<sup>1</sup>, Aleksei G. Krasnov<sup>2</sup>, Irina V. Piir<sup>3</sup>**

<sup>1-3</sup>Institute of Chemistry of Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktывkar, Russia

<sup>1</sup>marikorolevas@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8060-0334>

<sup>2</sup>alexey-krasnov@rambler.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6849-4129>

<sup>3</sup>piyr-iv@chemi.komisc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4562-1110>

### Abstract

An approach to the obtaining of high-entropy compositions with the pyrochlore structure with dielectric properties based on substituted bismuth niobates is shown. A series of compositions has been synthesized, and the regions for the formation of compounds with the pyrochlore structure have been established. The optical and dielectric properties of the resulting compositions have been studied. It is shown that the samples are wide-gap semiconductors and the dielectric indices depend on the polarizability of the doped cations and the size of the agglomerates.

### Keywords:

pyrochlore, substituted bismuth niobate, synthesis, dielectric properties

### Acknowledgments:

the article was supported from topic of state assignment for Institute of Chemistry of Federal Research Centre “Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences” (FRC KCS UB RAS) No. 122040100040-0 and Council for Grants of the President of the Russian Federation No. MK-1525.2022.1.3. The study was performed using the equipment of the center of Collective use ‘Chemistry’ FRC KCS UB RAS and center of Collective use of N.N. Krasovskiy Institute of Mathematics and Mechanics UB RAS.

#### For citation:

Koroleva, M. S. Doping bismuth niobates as an approach to obtaining high-entropy pyrochlores with dielectric properties / M. S. Koroleva, A. G. Krasnov, I. V. Piiр // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 193–197. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.035.

#### Введение

Замещенные ниобаты висмута со структурой пироклора ( $A_2B_2O_6O'$ ) привлекают к себе внимание с точки зрения различных функциональных свойств: магнитных, оптических, диэлектрических, со смешанной проводимостью, которые зависят от типа и количества допанта, распределенного в структуре. Структура пироклора образуется в ниобатах висмута только в присутствии третьего типа катиона в количестве не менее 25 % [1, 2]. Наиболее перспективными с практической точки зрения являются составы  $Bi_{1,5}MNb_{1,5}O_7$  ( $M$  — Mg, Zn), которые обладают диэлектрическими свойствами в высокочастотной области и применяются в качестве высокочастотных керамических конденсаторов [3, 4]. В настоящее время проводится поиск содопантов для улучшения диэлектрических показателей. Введение в систему редкоземельных элементов и двухвалентных катионов в основном приводит к уменьшению диэлектрической константы [5]. Наилучшие показатели были получены для медьсодержащего образца с низким содержанием меди [6]. Нами были получены составы, содержащие одновалентные катионы  $Li^+$  и  $Na^+$  в магнийзамещенном ниобате висмута, для которых было установлено, что допанты являются спекающей добавкой и увеличивают диэлектрическую константу за счет повышения поляризуемости системы [7, 8]. Исследование материалов, содержащих несколько типов содопантов вплоть до высокоэнтропийных, еще не проводилось. В настоящей работе представлен подход к получению высокоэнтропийных соединений со структурой пироклора путем постепенного допирования замещенного ниобата висмута, проведен синтез ряда образцов, исследованы их оптические и диэлектрические свойства.

#### Результаты исследований

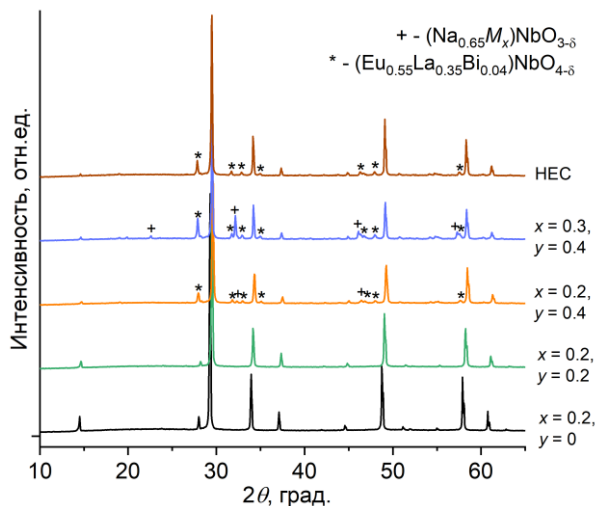
Самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) получен ряд замещенных ниобатов висмута  $(Bi_{1,9-2x-2y}Li_xNa_yEu_zLa_w)(Mg_{0,5}Nb_{1,5})O_{7-\delta}$  ( $x = 0,2, 0,3; y = 0, 0,2, 0,3$ ) с различным соотношением катионов в  $A$ -позициях структуры пироклора  $A_2B_2O_6O'$ . В качестве основы выбран состав  $(Bi_{1,5}M_{0,4})(Mg_{0,5}Nb_{1,5})O_{7-\delta}$  ( $M$  — Li, Na) [7, 8], то есть подрешетка  $B_2O_6$  остается неизменной, а в позициях  $A$  будут распределены до 5 типов катионов в различных соотношениях. По данным рентгенофазового анализа (РФА, Schimadzu XRD-6000,  $CuK\alpha$ -излучение), при частичном замещении атомов висмута на катионы щелочных металлов ( $x = 0,2; y = 0$ , конфигурационная энтропия  $S_{конф}$ , равная  $0,68R$  — низкоэнтропийный состав [9]) структура пироклора сохраняется (рис. 1). При замещении атомов висмута на катионы редкоземельных элементов структура пироклора формируется при 10 %-м их содержании ( $x = 0,2; y = 0,2; S_{конф} = 1,25R$  — среднеэнтропийный состав). Дальнейшее увеличение доли содопантов в составе ( $x = 0,2; y = 0,4$  с  $S_{конф} = 1,47R$  — среднеэнтропийный состав и  $x = 0,3; y = 0,4$  с  $S_{конф} = 1,56R$  — высокоэнтропийный состав) приводит к появлению примесных фаз твердых растворов  $Na_{0,65}Bi_{0,13}La_{0,23}Eu_{0,05}Mg_{0,25}NbO_{3-\delta}$  (в краткой форме —  $Na_{0,65}M_xNbO_{3-\delta}$ ),  $(Eu_{0,55}La_{0,35}Bi_{0,04})NbO_{4-\delta}$  и  $Mg_{2,80}Nb_2O_{8-\delta}$ . По данным энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (X-act микроанализатор, совмещенный со сканирующим электронным микроскопом Tescan Vega 3SBU), состав фазы пироклора при этом сохраняется постоянным и его можно описать общей формулой  $Bi_{0,7}Li_{0,2}Na_{0,2}La_{0,3}Eu_{0,3}Mg_{0,45}Nb_{1,5}O_{7-\delta}$ .

Исходя из уточнения рентгенограммы, проведенного по методу Ритвельда, установлено распределение катионов по подрешеткам структуры пироклора:

- 1) крупные катионы  $Bi^{3+}, Li^+, Na^+, La^{3+}, Eu^{3+}$  [10] распределяются в позициях  $A$ ;
- 2) наблюдается смещение атомов  $A$  ( $96h, 96g$  позиции) и для некоторых составов атомов  $O'$  ( $32e$  позиции) относительно своих идеальных позиций, что характерно для многих висмутсодержащих составов пироклоров [7, 8].

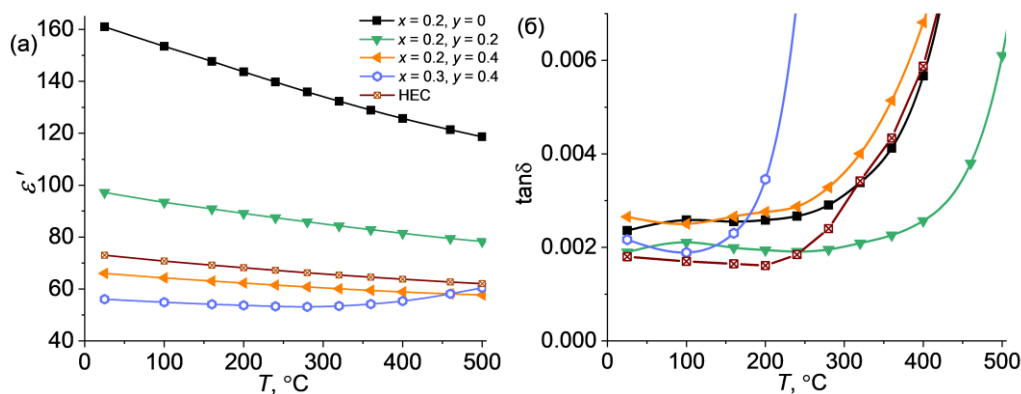
Общую формулу состава пироклора  $Bi_{0,7}Li_{0,2}Na_{0,2}La_{0,3}Eu_{0,3}Mg_{0,45}Nb_{1,5}O_{7-\delta}$  можно написать по-разному в зависимости от распределения катионов магния в структуре. Наиболее предпочтительным вариантом исходя из количества вакансий в  $A$ - и  $O'$ -позициях является высокоэнтропийный состав

$(\text{Bi}_{0,74}\text{Li}_{0,21}\text{Na}_{0,21}\text{La}_{0,32}\text{Eu}_{0,32}\text{Mg}_{0,07}\text{Nb}_{0,12})(\text{Mg}_{0,40}\text{Nb}_{1,60})\text{O}_{6,76}$ . Рассчитанная величина конфигурационной энтропии  $S_{\text{конф}}$  составляет  $1,55R$ . Рентгенофазовый анализ синтезированного отдельно образца высокоэнтропийного состава (HEC символ) выявил кроме основной фазы пироклора наличие примеси  $(\text{Eu}_{0,55}\text{La}_{0,35}\text{Bi}_{0,04})\text{NbO}_{4-\delta}$  ввиду ее большей термодинамической стабильности (рис. 1).



**Рис. 1.** Рентгенограммы порошков замещенных ниобатов висмута  $(\text{Bi}_{1,9-2x-2y}\text{Li}_x\text{Na}_x\text{Eu}_y\text{La}_y)(\text{Mg}_{0,5}\text{Nb}_{1,5})\text{O}_{7-\delta}$  и HEC

Для модели пироклора  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Li}_{0,375}\text{Na}_{0,375}\text{Eu}_{0,375}\text{La}_{0,375})(\text{Mg}_{0,5}\text{Nb}_{1,5})\text{O}_{6,5}$ , близкого к высокоэнтропийному составу, был проведен теоретический DFT-расчет (пакет программ VASP) стабильностей фаз пироклоров. Показано, что в ряду низко- ( $-2,46$  эВ/атом) [7, 8], средне- ( $-2,66$  эВ/атом) [11] и высокоэнтропийных составов величина энтальпии образования пироклоров отрицательная и становится меньше ( $-2,74$  эВ/атом), что указывает на более высокую стабильность высокоэнтропийных фаз.



**Рис. 2.** Температурная зависимость диэлектрической константы  $\epsilon'$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  полученных образцов при 1 МГц

Для всех составов были изучены оптические и диэлектрические свойства. По оптическим спектрам отражения, преобразования по функции Кубелка — Мунка и построения зависимостей Тауца установлено, что образцы являются широкозонными полупроводниками. При содопировании ниобата висмута катионами редкоземельных элементов ширина запрещенной зоны увеличивается:  $E_g$  варьируется в области от 3,2 до 3,6 эВ — для прямого электронного перехода, и от 2,8 до 2,9 эВ — для непрямого перехода.

Методом импеданс-спектроскопии (анализатор иммитанса E7-28) исследованы диэлектрические свойства полученной керамики. Диэлектрическая константа при 1 МГц с увеличением температуры

постепенно снижается для всех составов, что вызвано термической деструкцией диполей (рис. 2а). Для состава с  $x = 0,3$ ;  $y = 0,4$  увеличение  $\varepsilon'$  вызвано наличием примеси  $\text{Na}_{0,65}\text{M}_x\text{NbO}_{3-\delta}$ , для которой при температуре 370 °С наблюдается структурный переход от орторомбической модификации в тетрагональную [12]. Величина температурного коэффициента емкости постепенно приближается к нулю с усложнением состава ( $-560 \leq \text{ТКЕ} (\text{ppm}/^\circ\text{C}) \leq -340$  при 25–280 °С).

Диэлектрическая константа постепенно уменьшается (161→57 при 25 °С и 1 МГц) с увеличением замещения катионов висмута на катионы редкоземельных элементов за счет снижения общей поляризуемости образцов [13] и уменьшения размера агломератов. Величина тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  (до 280 °С) практически остается постоянной на уровне 0,002–0,003 (рис. 2б), что указывает на возможность использования данной керамики в качестве высокочастотных керамических конденсаторов до 280 °С.

## Выводы

Впервые показан подход к получению высокоэнтропийных составов со структурой пироклора путем допирования ниобатов висмута с сохранением диэлектрических характеристик. Синтезирован ряд составов  $(\text{Bi}_{1,9-2x-2y}\text{Li}_x\text{Na}_x\text{Eu}_y\text{La}_y)(\text{Mg}_{0,5}\text{Nb}_{1,5})\text{O}_{7-\delta}$ , исследованы их оптические и диэлектрические свойства.

Установлен высокоэнтропийный состав керамики  $(\text{Bi}_{0,74}\text{Li}_{0,21}\text{Na}_{0,21}\text{La}_{0,32}\text{Eu}_{0,32}\text{Mg}_{0,07}\text{Nb}_{0,12}) \times (\text{Mg}_{0,40}\text{Nb}_{1,60})\text{O}_{6,76}$ , предельно возможный для такого набора катионов в А-позициях структуры пироклора. Теоретическим DFT-расчетом было показано, что в ряду низко-, средне-, высокоэнтропийных составов ниобата висмута происходит повышение термодинамической устойчивости пироклоров. Полученные образцы являются широкозонными полупроводниками с хорошими диэлектрическими показателями ( $\varepsilon' = 57\text{--}161$  (25 °С),  $\text{tg } \delta = 0,002\text{--}0,003$  (25–280 °С) при 1 МГц), что указывает на возможность их использования в качестве высокочастотных керамических конденсаторов до 280 °С.

## Список источников

1. Reaction study and phase formation in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  ternary system / K. Tan [et al.] // Pacific. J. Sci. Technol. 2008. Vol. 9. P. 468–479.
2. Nguyen B., Liu Y., Withers R. L. The local crystal chemistry and dielectric properties of the cubic pyrochlore phase in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}^{2+}\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ ) systems // J. Solid State Chem. 2007. Vol. 180. P. 549–557.
3. Bismuth zinc niobate pyrochlore dielectric thin films for capacitive applications / W. Ren [et al.] // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. P. 767–774.
4. Dielectric properties and atomic-scale microstructural characterizations of cubic-pyrochlored ceramics in the system of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$  / W. Xia [et al.] // J. Alloys. Compd. 2017. Vol. 701. P. 682–688.
5. Structure and dielectric properties of Nd substituted  $\text{Bi}_{1,5}\text{MgNb}_{1,5}\text{O}_7$  ceramics / B. Huang [et al.] // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2013. Vol. 24. P. 2785–2789.
6. Low temperature crystallized voltage tunable  $\text{Bi}_{1,5}\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_7$  thin films capable of integration with Au electrode / P. F. Ning [et al.] // Ceram. Int. 2012. Vol. 38. P. 5299–5303.
7. Effect of Li and Li-RE co-doping on structure, stability, optical and electrical properties of bismuth magnesium niobate pyrochlore / M. S. Koroleva [et al.] // Mater. Res. Bull. 2022. Vol. 145. P. 111520.
8. Structure, thermal stability, optoelectronic and electrophysical properties of Mg- and Na-codoped bismuth niobate pyrochlores: Experimental and theoretical study / M. S. Koroleva [et al.] // J. Alloys. Compd. 2021. Vol. 858. P. 157742.
9. High-Entropy Oxides: Fundamental Aspects and Electrochemical Properties / A. Sarkar [et al.] // Adv. Mater. 2019. Vol. 31. P. 1806236.
10. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta. Cryst. 1976. Vol. A 32. P. 751–767.
11. Structural, Optical, Luminescence, and Electrical Properties of Eu/Li- and Eu/Na-Codoped Magnesium Bismuth Niobate Pyrochlores / M. S. Koroleva [et al.] // Inorg. Chem. 2022. Vol. 61. P. 9295–9307.
12. Shirane G., Newnham R., Pepinsky R. Dielectric properties and phase transitions of  $\text{NaNbO}_3$  and  $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$  // Phys. Rev. 1954. Vol. 96. P. 581–588.
13. Shannon R. D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73. P. 348–366.

## References

1. Tan K., Lee C., Zainal Z., Khaw C., Tan Y., Shaari H. Reaction study and phase formation in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$  ternary system. *Pacific Journal of Science and Technology*, 2008, Vol. 9, pp. 468–479.
2. Nguyen B., Liu Y., Withers R.L. The local crystal chemistry and dielectric properties of the cubic pyrochlore phase in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}^{2+}\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  ( $M^{2+} = \text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ ) systems. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, Vol. 180, pp. 549–557.
3. Ren W., Trolier-McKinstry S., Randall C. A., Shrout T. R. Bismuth zinc niobate pyrochlore dielectric thin films for capacitive applications. *Journal of Applied Physics*, 2001, Vol. 89, pp. 767–774.
4. Xia W., Xue P., Wu H., Lu Y., Zhang Y., Zhou S., Zhu X. Dielectric properties and atomic-scale microstructural characterizations of cubic-pyrochlored ceramics in the system of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, Vol. 701, pp. 682–688.
5. Huang B, Liu Y, Lu Y, Gao H, Chen H. Structure and dielectric properties of Nd substituted  $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7$  ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, Vol. 24, pp. 2785–2789.
6. Ning P. F., Li L. X., Xia W. S., Zhang X. Y. Low temperature crystallized voltage tunable  $\text{Bi}_{1.5}\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$  thin films capable of integration with Au electrode. *Ceramics International*, 2012, Vol. 38, pp. 5299–5303.
7. Koroleva M. S., Krasnov A. G., Senyshyn A., Schökel A., Shein I. R., Vlasov M. I., Piir I. V. Effect of Li and Li-RE co-doping on structure, stability, optical and electrical properties of bismuth magnesium niobate pyrochlore. *Materials Research Bulletin*, 2022, Vol. 145, pp. 111520.
8. Koroleva M. S., Krasnov A. G., Senyshyn A., Schökel A., Shein I. R., Vlasov M. I., Piir I. V. Structure, thermal stability, optoelectronic and electrophysical properties of Mg- and Na-codoped bismuth niobate pyrochlores: Experimental and theoretical study. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, Vol. 858, pp. 157742.
9. Sarkar A., Wang Q., Schiele A., Chellali M. R., Bhattacharya S. S., Wang D., Brezesinski T., Hahn H., Velasco L., Breitung B. High-Entropy Oxides: Fundamental Aspects and Electrochemical Properties. *Advanced Materials*, 2019, Vol. 31, pp. 1806236.
10. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 1976, Vol. A 32, pp. 751–767.
11. Koroleva M. S., Ishchenko A. V., Vlasov M. I., Krasnov A. G., Istomina E. I., Shein I. R., Weinstein I., Piir I. V. Structural, Optical, Luminescence, and Electrical Properties of Eu/Li- and Eu/Na-Codoped Magnesium Bismuth Niobate Pyrochlores. *Inorganic Chemistry*, 2022, Vol. 61, pp. 9295–9307.
12. Shirane G., Newnham R., Pepinsky R. Dielectric properties and phase transitions of  $\text{NaNbO}_3$  and  $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ . *Physical Review*, 1954, Vol. 96, pp. 581–588.
13. Shannon R.D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *Journal of Applied Physics*, 1993, Vol. 73, pp. 348–366.

## Информация об авторах

**М. С. Королева** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

**А. Г. Краснов** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

**И. В. Пийр** — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

## Information about the authors

**M. S. Koroleva** — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

**A. G. Krasnov** — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

**I. V. Piir** — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 06.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 06.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья  
УДК 621.762  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.036

## **ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

**Сергей Владимирович Котомин<sup>1</sup>, Антон Васильевич Митюков<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>*Институт Нефтехимического синтеза РАН, г. Москва, Россия*

<sup>1</sup>*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия*

<sup>1</sup>svk@ips.ac.ru, <sup>1</sup>servk@bmstu.ru

### **Аннотация**

Исследовали деформационное поведение модельных высоконаполненных металлополимерных композиций из порошка алюминия в полиэтиленгликоле в условиях одновременного действия сжатия и сдвига. Показано, что модуль упругости при сжатии возрастает с повышением давления сжатия, при этом модуль сдвига существенно снижается. Обнаруженный эффект связан с перераспределением упругой полимерной прослойки между жесткими частицами наполнителя в нормальном направлении и в сдвиговой области. Предложена модель поведения высоконаполненных полимерных композиций.

### **Ключевые слова:**

металло-полимерные суспензии, напряжение сдвига, модуль упругости, сжатие, пластичность

### **Благодарности:**

профессору А. Я. Малкину за обсуждение результатов. Грант РФФ № 17-79-30108.

### **Для цитирования:**

Котомин, С. В. Деформационные свойства высоконаполненных металлополимерных композиций / С. В. Котомин, А. В. Митюков // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 198–202. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.036.

Original article

## **DEFORMATION PROPERTIES OF HIGHLY FILLED METAL-POLYMER COMPOSITIONS**

**Sergey V. Kotomin<sup>1</sup>, Anton V. Mityukov<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>*V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>1</sup>*Bauman State Technical University, Moscow, Russia*

<sup>1</sup>svk@ips.ac.ru, <sup>1</sup>servk@bmstu.ru

### **Abstract**

The deformation behavior of model highly filled metal polymer aluminum powder compositions in polyethylene glycol under simultaneous action of compression and shear studied. The compression module increases with the increase of the compression, wherein the shear module significantly reduces. The discovered effect is related to the redistribution of the elastic layer between the rigid particles of the filler in the normal direction and in the shear area. The model of behavior of highly filled polymer compositions in these conditions proposed.

### **Keywords:**

metal-polymer suspensions, shear stress, compression, plasticity

### **Acknowledgments:**

Prof. A. Ya. Malkin for discussing the results. RSF grant No. 17-79-30108.

### **For citation:**

Kotomin, S. V. Deformation properties of highly filled metal-polymer compositions / S. V. Kotomin, A. V. Mityukov // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 198–202. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.036.

### **Введение**

Развитие технологии получения металлических и керамических изделий из высоконаполненных полимерных композиций вызывает необходимость подробного изучения деформационного поведения подобных систем [1]. Реологические свойства суспензий ранее исследовали в широком диапазоне концентраций [2]. С ростом концентрации наполнителя поведение суспензий изменяется от типичной жидкости до упругопластичного тела. Было показано, что качественное изменение реологических свойств происходит при переходе концентрации наполнителя в области 55–65 об. %, соответствующей максимально возможно плотной упаковке частиц наполнителя в объеме. Упругопластичное поведение материалов описывается реологической моделью Прандтля, состоящей из упругой и пластичной

компонент и в которой малые напряжения вызывают упругие обратимые деформации, а при больших напряжениях развиваются пластические необратимые. При этом переход от упругого поведения к пластическому не является пределом текучести, изучению которого посвящено множество научных публикаций [3].

Исследованию поведения высоконаполненных материалов в условиях плоскопараллельного сжатия также посвящено много работ. В этих условиях материал подвергается сжатию между плоскопараллельными пластинами в узком зазоре, при котором возникают как сдвиговые, так и нормальные напряжения. Таким образом, исследовали как ньютоновские, так и вязкоупругие жидкости и пасты [4–6]. В высоконаполненных суспензиях наблюдается структурная анизотропия [7]. До настоящего времени поведение высоконаполненных суспензий в условиях одновременного сжатия и сдвига практически не изучалось, именно этому вопросу посвящена настоящая работа.

### Результаты исследований

Исследовали модельную систему, состоящую из суспензии частиц алюминия в низкомолекулярном полиэтиленгликоле ПЭГ ( $M = 400$ ) с вязкостью  $0,11$  Па·с при температуре  $25$  °С. Средний размер частиц Al составлял  $24$  мкм (плотность —  $2700$  кг/м<sup>3</sup>). Суспензии готовили механическим смешением порошка Al с ПЭГ. Исследования проводили на реометре RS-600 (Thermo Haake) при комнатной температуре  $25 \pm 1$  °С. Использовали измерительную ячейку с плоскопараллельными поверхностями диаметром  $20$  мм. Напряжение сдвига составляло  $1$ – $7$  кПа, величина зазора —  $2$  мм. Нормальное напряжение  $\sigma_E$  варьировали в пределах  $4$ – $25$  кПа. После приложения нормального давления производили его сброс с последующим восстановлением. Разница между начальным зазором и зазором после восстановления характеризовала необратимую деформацию. При сжатии также создавали сдвиговые напряжения вплоть до начала деформирования с последующим сбросом напряжения и восстановлением, после чего рассчитывали модуль упругости при сдвиге. Упругую и пластическую составляющую деформации рассчитывали по методике [2].

На рис. 1 показано фото узла реометра с образцом при испытании, на рис. 2 представлена зависимость изменения модуля упругости при сжатии от давления сжатия для композиций при содержании Al 55 и 60 об. %.



Рис. 1. Фотография узла реометра при испытании

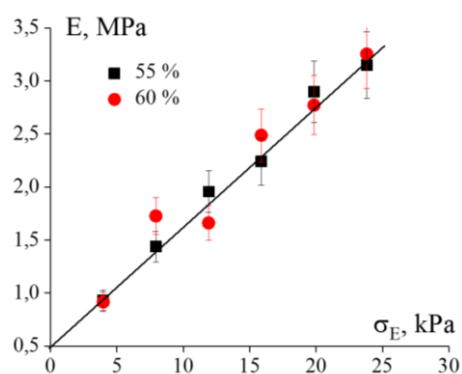


Рис. 2. Зависимость модуля упругости композиций при сжатии  $E$  от давления  $\sigma$  [8]

Модуль упругости при сжатии закономерно увеличивается благодаря сближению жестких частиц под давлением, сопровождаемым уменьшением толщины упругой полимерной прослойки с относительно низким модулем упругости.

Для твердых полимеров известно соотношение модулей сдвига и упругости в соответствии с уравнением

$$E = 2(1 + \mu)G,$$

где  $\mu$  — коэффициент Пуассона, для твердых полимеров составляет около  $0,5$ .



Полученные экспериментальные данные характеризуют значение модуля упругости при сжатии  $E \approx 5 \cdot 10^5$  Па и модуля при сдвиге для изученных суспензий  $G \approx 1 \cdot 10^3$  Па и  $G \approx 4 \cdot 10^4$  Па для концентраций 55 и 60 % соответственно, что значительно отличается от ожидаемого по приведенному выше уравнению.

В отличие от модуля при сжатии, для модуля упругости наблюдалось существенное уменьшение (на несколько порядков) модуля сдвига с ростом напряжения сдвига (рис. 3). Снижение модуля усиливается при повышении нормального давления. Это явление не проявляется при отсутствии нормального давления, когда модуль сдвига незначительно растет при увеличении напряжения сдвига, что является обычным при деформации гетерогенных материалов вследствие ориентационных эффектов.

Подобный эффект еще не был описан, и реологическая модель Прандтля для упругопластичного тела оказалась непригодна для его объяснения. Более того, для гетерогенных систем в направлении деформации модуль упругости обычно растет вследствие ориентации структуры [9–14]. Для объяснения этого явления предложено рассматривать изменение толщины и длины упругих связей между жесткими частицами при сдвиге за счет перераспределения дисперсионной среды в объеме, в результате чего модуль сдвига снижается при одновременном росте модуля при сжатии. Предлагаемая модель упруго-пластичного тела с изменяющимися упругими характеристиками представлена на рис. 4.

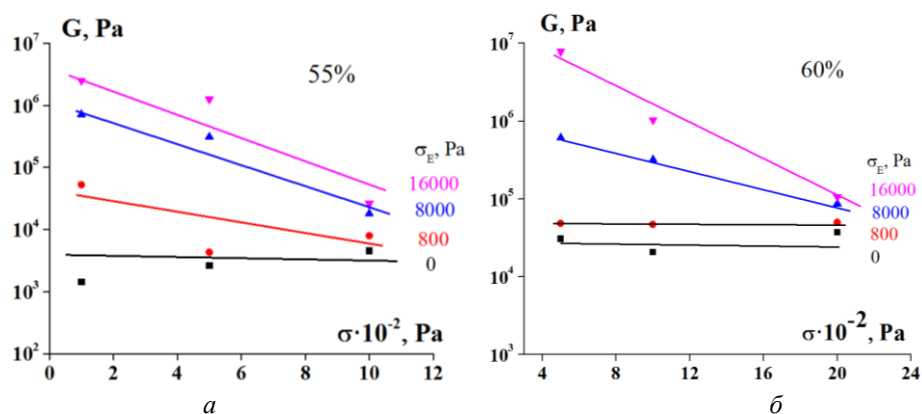


Рис. 3. Зависимость модуля сдвига от напряжения сдвига с различным напряжением сжатия для суспензий с концентрацией 55 (а) и 60 (б) об. % [8]

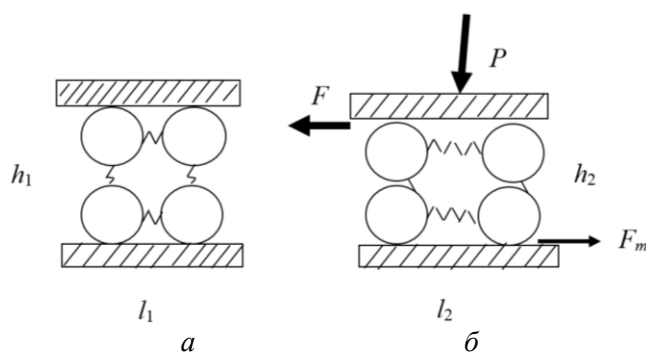


Рис. 4. Модель упруго-пластичного элемента с переменными упругими свойствами в исходном состоянии (а) и при приложении нормального давления и сдвиговой деформации (б):  $F$  — сдвиговая сила;  $F_{тр}$  — сила трения,  $F > F_{тр}$ ;  $P$  — нормальное давление;  $h_1, h_2$  — расстояние между частицами в нормальном направлении;  $l_1, l_2$  — расстояние между частицами в плоскости сдвига до и после деформации упругой связи соответственно,  $h_1 > h_2$ ;  $l_1 < l_2$

Согласно этой модели, при сжатии в нормальном направлении жесткие частицы наполнителя сближаются, выжимая полимерный слой между частицами. Этот слой затем при сдвиге распределяется между частицами в направлении сдвига, при этом длина упругой связи в этой плоскости растет, а модуль сдвига соответственно уменьшается.

## Выводы

Высоконаполненные металлополимерные композиции, содержащие 55 и 60 об. % частиц алюминия, представляют собой упругопластичные системы с переменными упругими характеристиками, зависящими от нормальных и сдвиговых напряжений. Обнаружено существенное снижение модуля упругости при сдвиге в условиях одновременного воздействия сжатия и сдвига. Предложена модель, объясняющая поведение высоконаполненных суспензий при сжатии и сдвиге и изменение модуля сдвига за счет изменения длины и перераспределения упругих связей между частицами.

## Список источников

1. Реологические свойства МИМ-фидстоков / С. В. Котомин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9, № 1. С. 305. doi:10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.305-310.
2. Elasticity and plasticity of highly concentrated non-colloidal suspensions in shear / A. Ya. Malkin [et al.] // J. Rheology. 2020. doi:10.1122/1.5115558.
3. Malkin A., Kulichikhin V., Ilyin S. A modern look on yield stress fluids // Rheol. Acta. 2017. Vol. 56. P. 177–188.
4. Sherwood J. D., Durban D. Squeeze flow of a power-law viscoplastic solid // J. Non-Newton, Fluid mech. 1996. Vol. 62. P. 35–54.
5. A finite element analysis of the squeeze flow of an elasto-viscoplastic paste material / M. J. Adams [et al.] // J. Non-Newton Fluid Mech. 1997. Vol. 71. P. 41–57.
6. Roussel N., Lanos Ch. Plastic fluid parameters identification using a simple squeezing test // Appl. Rheol. 2003. Vol. 13, No. 3. P. 132–141.
7. Role of anisotropy in the elastoplastic response of a polygonal packing / F. Alonso-Marroquín [et al.] // Phys. Rev. E. 2005. Vol. 71. P. 051304.
8. Deformation Properties of Concentrated Metal-in-Polymer Suspensions under Superimposed Compression / A. Ya. Malkin [et al.] // Polymers. 2020. Vol. 12, No. 5. P. 1038. doi:10.3390/polym12051038.
9. Self-organized domain microstructures in a plate-like particle suspension subjected to rapid simple shear / H. Kawabata [et al.] // Rheol. Acta. 2013. Vol. 52. P. 1–21.
10. Monsenti A., Peña A., Pasquali P. Vorticity Alignment and Negative Normal Stresses in Sheared Attractive Emulsions // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92. P. 058303.
11. Coupling anisotropic viscosity and fiber orientation in applications to squeeze flow / E. Drew [et al.] // J. Rheology. 2019. Vol. 62. P. 669–679.
12. Local rheology of suspensions and dry granular materials / H. Cagny, de [et al.] // J. Rheology. 2015. Vol. 59. P. 957–969.
13. Shear banding and yield stress in soft glassy materials / C. F. Møller [et al.] // Phys. Rev. E. 2008. Vol. 77. P. 041507.
14. Miller J. A complex fluid exhibits unexpected heterogeneous flow // Physics Today. 2010. Vol. 63, No. 7. P. 18–19.

## References

1. Kotomin S. V., Shabeko A. F., Frenkin E. I., Korotchenko A. Yu., Tverskoi M. V., Hilkov D. E. Reologicheskie svoystva MIM-fidstokov [Rheology of MIM-feedstocks]. *Trudy Kol'skogo NC RAN* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS], 2018, Vol. 9, No. 1, pp. 305. doi:10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.305-310. (In Russ.).
2. Malkin A. Ya., Mityukov V., Kotomin S. V., Shabeko A. A., Kulichikhin V. G. Elasticity and plasticity of highly concentrated non-colloidal suspensions in shear. *Journal of Rheology*, 2020, doi:10.1122/1.5115558.
3. Malkin A., Kulichikhin V., Ilyin S. A modern look on yield stress fluids. *Rheology Acta*, 2017, Vol. 56, pp. 177–188.
4. Sherwood J. D., Durban D., Squeeze flow of a power-law viscoplastic solid. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1996, Vol. 62, pp. 35–54.
5. Adams M. J., Aydin İ., Briscoe B. J., Sinha S. K. A finite element analysis of the squeeze flow of an elasto-viscoplastic paste material. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1997, Vol. 71, pp. 41–57.
6. Roussel N., Lanos Ch., Plastic fluid parameters identification using a simple squeezing test. *Applied Rheology*, 2003, Vol. 13, No. 3, pp. 132–141.
7. Alonso-Marroquín F., Luding S., Herrmann H. J., Vardoulakis I. Role of anisotropy in the elastoplastic response of a polygonal packing. *Physical Review E*, 2005, Vol. 71, pp. 051304.
8. Malkin A. Ya., Kulichikhin V. G., Mityukov A. V., Kotomin S. V. Deformation Properties of Concentrated Metal-in-Polymer Suspensions under Superimposed Compression. *Polymers*, 2020, Vol. 12, pp. 1038, doi:10.3390/polym12051038.
9. Kawabata H., Nishiura D., Sakaguchi H., Tatsumi Y. Self-organized domain microstructures in a plate-like particle suspension subjected to rapid simple shear. *Rheology Acta*, 2013, Vol. 52, pp. 1–21.
10. Monsenti A., Peña A. A., Pasquali P. Vorticity Alignment and Negative Normal Stresses in Sheared Attractive Emulsions. *Physical Review Letters*, 2004, Vol. 92, pp. 058303.

11. Drew E., Sommer D. E., Favalaro A. J., Pipes R. B. Coupling anisotropic viscosity and fiber orientation in applications to squeeze flow. *Journal of Rheology*, 2019, Vol. 62, pp. 669–679.
12. Cagny H. de, Fall A., Denn M., Bonn G. Local rheology of suspensions and dry granular materials. *Journal of Rheology*, 2015, Vol. 59, pp. 957–969.
13. Møller C. F., Rodts S., Michels M. A., Bonn D. Shear banding and yield stress in soft glassy materials. *Physical Review E*, 2008, Vol. 77, pp. 041507.
14. Miller J. A complex fluid exhibits unexpected heterogeneous flow. *Physics Today*, 2010, Vol. 63, No. 7, pp. 18–19.

#### *Информация об авторах*

**С. В. Котомин** — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;  
**А. В. Митюков** — научный сотрудник.

#### *Information about the authors*

**S. V. Kotomin** — Dr. Sc. (Chemistry), Senior Reseacher;  
**A. V. Mityukov** — Researcher.

Статья поступила в редакцию 01.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.  
The article was submitted 01.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья  
УДК 541.182  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.037

## ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА, СООТНОШЕНИЕ СИЛАНОЛОВ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ УПОРЯДОЧЕННОГО МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

**Татьяна Федоровна Кузнецова<sup>1</sup>, Елизавета Александровна Копыш<sup>2</sup>,  
Алексей Владимирович Кондрашев<sup>3</sup>, Владимир Геннадьевич Прозорович<sup>4</sup>,  
Дарья Витальевна Печёнка<sup>5</sup>, Дилноза Жураевна Жумаева<sup>6</sup>, Андрей Иванович Иванец<sup>7</sup>**

<sup>1–5,7</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Республики Беларусь, г. Минск

<sup>6</sup>Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан, Ташкент

<sup>1</sup>tatyana.fk@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8598-2079>

<sup>2</sup>liza\_kopusch@mail.ru

<sup>3</sup>al-v-kondrashev@mail.ru

<sup>4</sup>Vladimirprozorovich@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-6532-9427>

<sup>5</sup>d.pecheoncka2013@yandex.by

<sup>6</sup>d.jumayeva@list.ru

<sup>7</sup>andreiiivanets@yandex.by, <https://orcid.org/0000-0002-3053-317X>

### Аннотация

Исследованы корреляции между условиями получения и физико-химическими свойствами нанопористого кремнезема типа МСМ-48, осажденного темплатным методом в присутствии ферро-иона. Изучено изменение структуры мезопористого каркаса кремнезема, его текстурных свойств и энергетической неоднородности поверхности в зависимости от молярного соотношения Fe/Si, значения pH, температуры прокаливания и детемплатирования ксерогеля экстракцией растворителем.

### Ключевые слова:

БЭТ, удельная поверхность, мезопоры, МСМ-48, ферросиликат

### Благодарности:

статья выполнена при поддержке:

1) республиканского бюджета по заданию 2.1.02 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия», 2021–2025 гг.;

2) гранта № Х22УЗБ-013 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, 2022–2024 гг.

### Для цитирования:

Текстурные свойства, соотношение силанолов и энергетическая неоднородность поверхности упорядоченного мезопористого кремнезема, функционализированного катионами металлов / Т. Ф. Кузнецова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 203–209. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.037.

Original article

## TEXTURAL PROPERTIES, SILANOL RATIO, AND ENERGY INHOMOGENEITY OF THE SURFACE OF ORDERED MESOPOROUS SILICA FUNCTIONALIZED BY METAL CATIONS

**Tatyana F. Kouznetsova<sup>1</sup>, Elizaveta A. Kopysh<sup>2</sup>, Alexey V. Kondrashev<sup>3</sup>, Vladimir G. Prozorovich<sup>4</sup>,  
Daria V. Pechenka<sup>5</sup>, Dilnoza J. Jumaeva<sup>6</sup>, Andrey I. Ivanets<sup>7</sup>**

<sup>1–5,7</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Republic of Belarus, Minsk

<sup>6</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent

<sup>1</sup>tatyana.fk@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8598-2079>

<sup>2</sup>liza\_kopusch@mail.ru

<sup>3</sup>al-v-kondrashev@mail.ru

<sup>4</sup>Vladimirprozorovich@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-6532-9427>

<sup>5</sup>d.pecheoncka2013@yandex.by

<sup>6</sup>d.jumayeva@list.ru

<sup>7</sup>andreiiivanets@yandex.by

## Abstract

Correlations between the preparation conditions and the physicochemical properties of *MCM-48* nanoporous silica deposited by the template method in the presence of ferro-ion have been studied. The change in the structure of the mesoporous silica skeleton, its textural properties, and energy inhomogeneity of the surface, depending on the Fe/Si molar ratio, pH value, calcination temperature, and xerogel detemplating by solvent extraction, was studied.

## Keywords:

BET, surface area, mesopores, *MCM-48*, ferrosilicate

## Acknowledgments:

the paper was supported by

1) of the republican budget under assignment 2.1.02 of the State Scientific Research Program "Chemical Processes, Reagents and Technologies, Bioregulators and Bioorgchemistry", 2021-2025;

2) grant No. Kh22UZB-013 of the Belarusian Republican Foundation for Basic Research, 2022-2024.

## For citation:

Textural properties, silanol ratio, and energy inhomogeneity of the surface of ordered mesoporous silica functionalized by metal cations / T. F. Kouznetsova [et. al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 203–209. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.037.

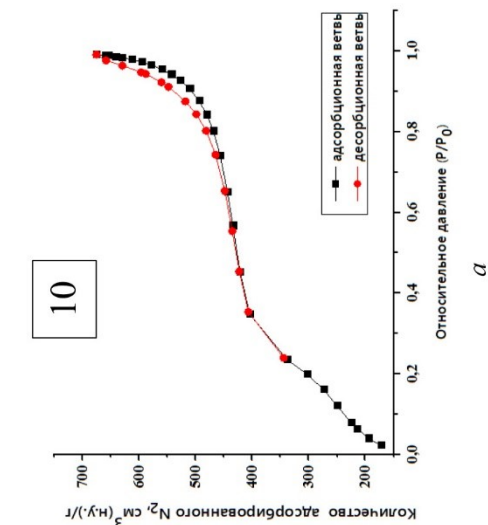
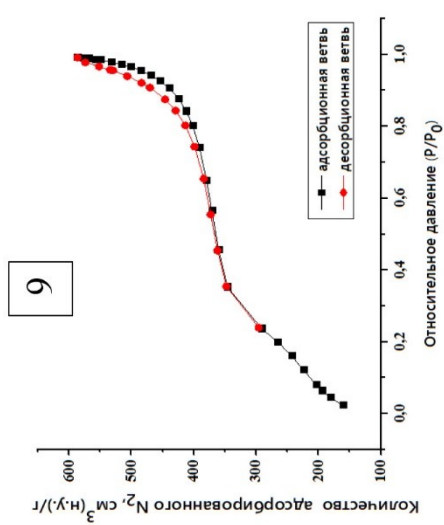
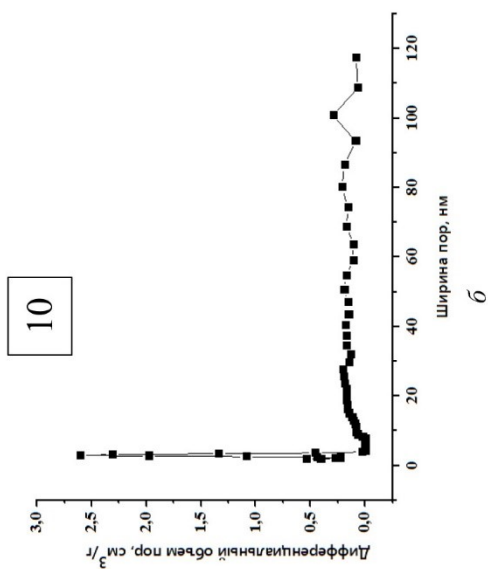
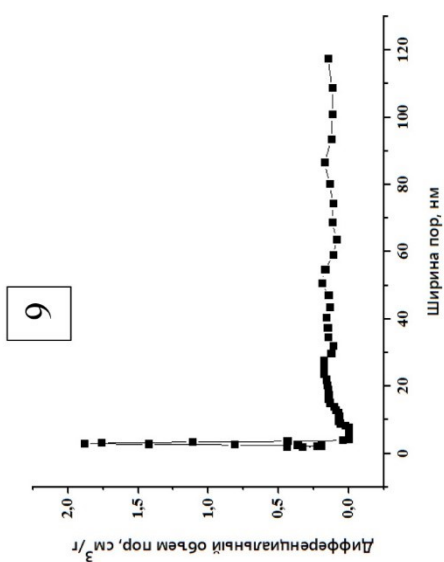
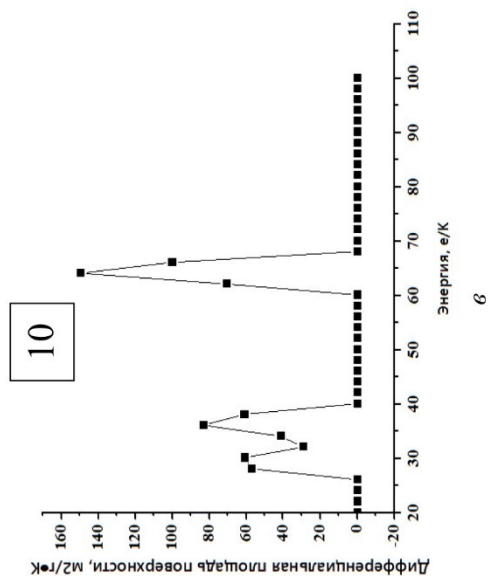
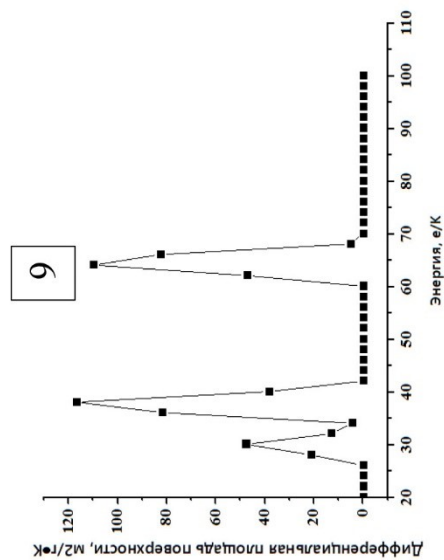
## Введение

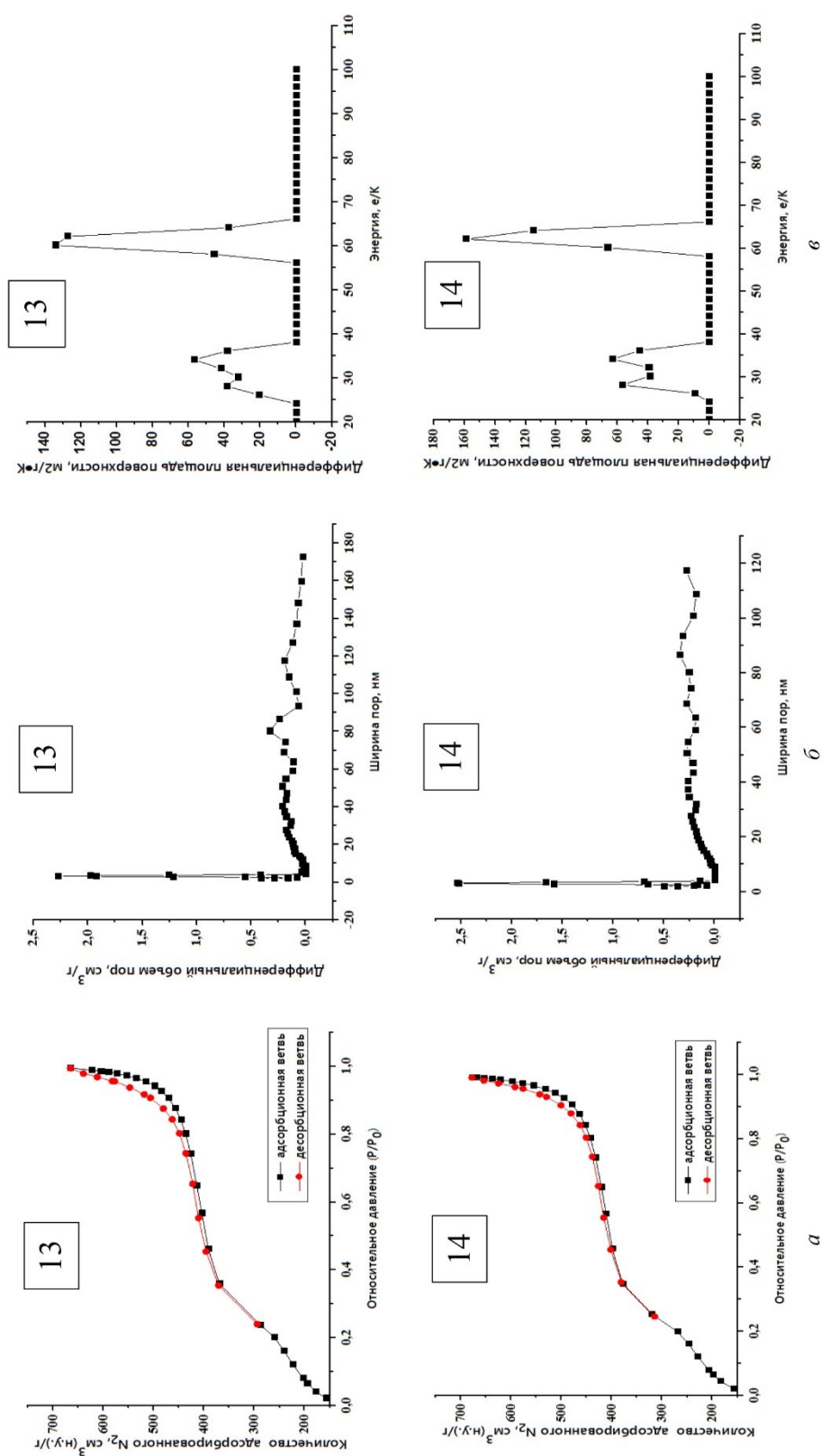
В научной литературе достаточно информации о различных модификациях упорядоченных мезопористых материалов типа *M41S*, однако попытки расширить диапазон их каталитических приложений за счет сильнокислотного катализа мезопористыми катализаторами пока не работают [1]. Легкая кислотность самих упорядоченных мезопористых кремнеземных материалов остается весьма заманчивой для тонкого химического синтеза, однако данные материалы редко используют в качестве собственно катализаторов как таковых. Каталитические функции в них создают дополнительно путем включения активных центров в кремнеземные стенки или осаждения активных каталитических разновидностей на внутренней поверхности материала, а диффузию реагентов к активным центрам улучшают, увеличивая размер пор, уменьшая размеры частиц или формируя мезопоры внутри микропористых кристаллов [2–6]. Например, открытая мезопористая структура носителя катализатора Фентона может обеспечивать образование не только высокодиспергированных, но и пространственно однородных активных центров. Плотность силанолов в упорядоченных мезопористых материалах, особенно в *MCM-41*, ниже, чем в обычном гидроксिलированном оксиде кремния (IV), для которого она составляет около 4–6 Si–OH/нм<sup>2</sup>. Для кубически упорядоченного мезопористого материала *MCM-48* это значение равно 1,4–1,9 групп/нм<sup>2</sup>, для гексагонально упакованного *MCM-41* — от 2 до 3 групп Si–OH /нм<sup>2</sup>, а для *SBA-15* с более крупными порами — 1,0 Si–OH/нм<sup>2</sup>.

Цель настоящей работы — повышение практической значимости и синтез материалов, потенциально полезных для новых каталитических приложений с сохранением текстуры и адсорбционной активности мезопористого *MCM-48* при его функционализации низковалентным ферро-ионом.

## Результаты исследований

Все измеренные изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота полученными силикатами и ферросиликатами относятся к изотермам типа IV(a), присущим мезопористым адсорбентам, согласно *IUPAC* (рис. 1а). Крутизна перегиба, доказывающая однородность мезопор, понемногу сглаживается в соответствии с постепенной утратой упорядоченности мезопор адсорбентами в ряду: *MCM-48* > Fe*MCM-48* (1/99) > Fe*MCM-48* (5/95), — связанной с включением ферро-ионов в структуру образцов. Из распределений пор,  $PSD = f(D)$ , на рис. 1б и из данных таблицы видно, что узкие и острые пики в диапазоне размеров пор примерно до 3,0 нм согласуются с табличными значениями среднего диаметра пор  $D_{sp\ Des}$ . Анализ текстурных свойств ферросиликатов Fe*MCM-48* доказывает, что удельная поверхность и объем пор у них ниже, чем у «чистого» *MCM-48*, что подтверждает влияние инкорпорируемого ферро-иона. Дополнительно к геометрическим эффектам, создаваемым пористостью образцов, из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота оценивали степень энергетической неоднородности адсорбции в виде кривых распределения площади поверхности относительно интенсивности взаимодействия адсорбат-адсорбент (рис. 1в). Потерю упорядочения мезопористой текстуры подтверждали данными РФА (рис. 2).





**Рис. 1.** Линейные изотермы адсорбции-десорбции азота (а), рассчитанные из них *NLDFT*-кривые распределения пор по размерам (б) и кривые распределения интенсивности взаимодействия адсорбат-адсорбент для «кислотных» (9, 10) и «основных» (13, 14) образцов FeMSM-48 с соотношением Fe/Si = 1/99, обработанных термически при 673 (9, 13) и 923 К (10, 14). Номера образцов соответствуют нумерации в таблице

Из анализа табличных данных видно симбатное изменение энергетической константы  $C_{\text{ВЕТ}}$ , рассчитываемой по уравнению БЭТ, с полярностью поверхности. Причиной снижения полярности является гидрофобизация кремнеземного каркаса в результате его дегидратации с ростом температуры, а также при модификации ферро-ионом либо вследствие обработки ксерогеля этанолом в Сокслете (данный эффект обозначен в таблице символом «\*»).

Распределение интенсивности взаимодействия адсорбат-адсорбент для «кислотных» и «основных» образцов *MCM-48* (5, 6), рассчитанное методом *NLDFT*, носит полимодальный характер, и большая часть поверхности характеризуется разными интенсивностями взаимодействия (рис. 1в). Каждый из параметров распределения отображает три моды различной интенсивности. Для «кислотных» (9, 10) образцов *FeMCM-48* интенсивны вторая и третья моды, а для «основных» (13, 14) — третья.

Удельная поверхность *MCM-48* и *FeMCM-48*, по БЭТ ( $A_{\text{sp}}$ ,  $A_{\text{ВЕТ}}$ ), *t*-методу ( $A_{\text{ext}}$ ), Барретту — Джойнер — Галенде ( $A_{\text{ВН Des}}$ ), общий объем пор ( $V_{\text{sp Des}}$ ), объем мезопор ( $V_{\text{ВН Des}}$ ), средний размер пор ( $D_{\text{sp Des}}$ ), средний размер мезопор ( $D_{\text{ВН Des}}$ ) и энергетическая константа  $C_{\text{ВЕТ}}$

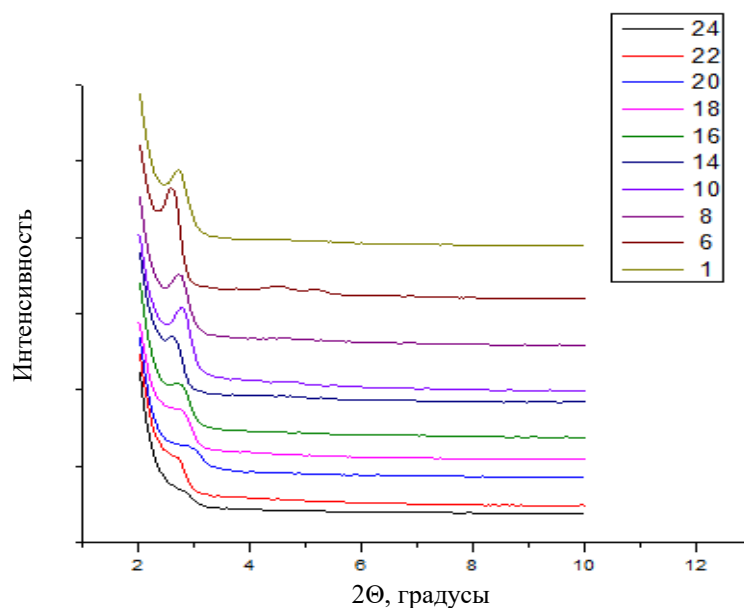
№ п/п	T, К	pH	Fe(II)/Si	$A_{\text{sp}}$ , м <sup>2</sup> /г	$A_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$A_{\text{ext}}$ , м <sup>2</sup> /г	$A_{\text{ВН Des}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{sp Des}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{ВН Des}}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{\text{sp Des}}$ ( $4V/A_{\text{ВЕТ}}$ ), нм	$D_{\text{ВН Des}}$ ( $4V/A$ ), нм	$C_{\text{ВЕТ}}$
1	673	4	0/100	870	911	1074	406	0,79	0,57	3,5	5,6	73
2	923			1097	1167	1574	563	1,00	0,71	3,4	5,1	53
3*	673			850	899	1058	339	0,77	0,55	3,4	6,5	61
4*	923			993	1066	1327	338	0,88	0,60	3,3	7,1	48
5	673	9		770	801	901	343	0,68	0,47	3,4	5,5	86
6	923			1033	1090	1382	801	1,01	0,87	3,7	4,4	66
7*	673			831	876	1056	403	0,77	0,56	3,5	5,5	63
8*	923			931	994	1531	460	0,84	0,60	3,4	5,2	50
9	673	4	1/99	926	981	1348	487	0,89	0,67	3,6	5,5	58
10	923			1057	1134	1581	576	1,02	0,77	3,6	5,4	46
11*	673			887	947	1137	369	0,82	0,58	3,4	6,2	53
12*	923			960	1042	1401	386	0,91	0,65	3,5	6,7	42
13	673	9		907	956	1169	708	0,99	0,89	4,1	5,0	67
14	923			941	997	1417	611	1,01	0,83	4,1	5,5	58
15*	673			965	1017	1270	657	1,02	0,87	4,0	5,3	64
16*	923			886	946	1383	518	0,91	0,72	3,8	5,6	50
17	673	4	5/95	987	1040	1320	477	0,89	0,65	3,4	5,4	55
18	923			1063	1141	1766	499	0,93	0,64	3,3	5,1	46
19*	673			961	1030	1349	340	0,82	0,53	3,2	6,2	49
20*	923			1019	1103	1478	320	0,88	0,57	3,2	7,1	43
21	673	9		836	884	1109	682	0,91	0,83	4,1	4,8	61
22	923			839	896	1194	566	0,90	0,78	4,0	5,5	50
23*	673			908	971	1239	668	0,97	0,83	4,0	5,0	51
24*	923			993	1068	1505	591	1,03	0,83	3,9	5,6	46

Согласно рис. 2, основной дифракционный пик (211) смещается в сторону более высоких значений  $2\theta$  с увеличением содержания Fe(II). Ферро-ион частично встраивается в обменные катионные тетраэдрические позиции  $\text{SiO}_2$  в средне- или крупнопористом каркасе и в стенках мезопор *MCM-48*, но в основном он находится вне каркаса. Интенсивность дифракционного пика (211) уменьшается с увеличением содержания  $\text{Fe}^{2+}$ , что свидетельствует о разупорядочении структуры мезопор *MCM-48*. Дифракционные картины прокаленных образцов *FeMCM-48* отчетливо показывают только один пик (211), индексируемый как кубическая структура мезопор.

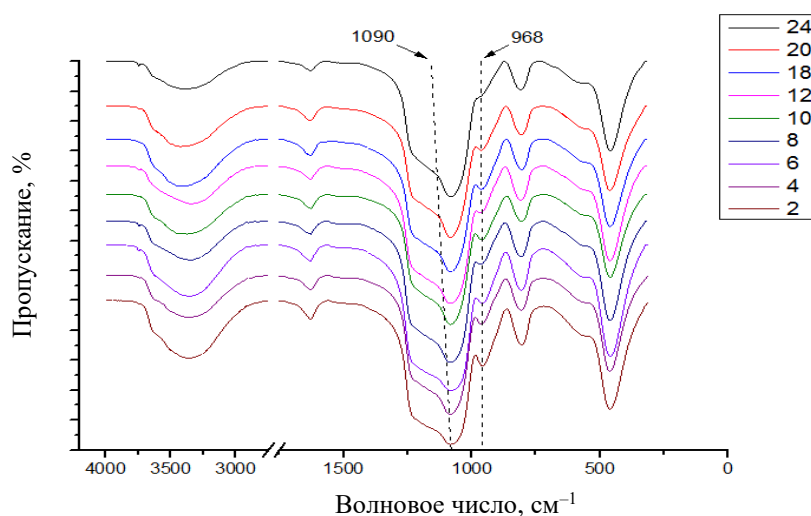
ИК-Фурье-спектры в каркасной и гидроксильной области чисто силикатных *MCM-48* и ферросиликатных образцов *FeMCM-48* демонстрируют полосы, характерные для мезопористых материалов типа *MCM-48*, как показано на рис. 3. В каркасной области (1300–400  $\text{см}^{-1}$ ), фундаментальная полоса колебаний приблизительно 1090  $\text{см}^{-1}$  относится к  $\nu_{\text{as}}$  (Si-O-Si). Полосы приблизительно 965  $\text{см}^{-1}$ , наблюдаемые для образцов *FeMCM-48*, соответствуют валентным колебаниям  $\nu_{\text{as}}$  (Si-O-Fe) в каркасе *MCM-48*. Полоса слегка смещается в сторону более низкого волнового числа



( $\approx 968\text{--}965\text{cm}^{-1}$ ) в образцах  $\text{FeMCM-48}$  по сравнению с волновым числом ( $\approx 962\text{--}958\text{ cm}^{-1}$ ) в  $\text{MCM-48}$ . Ферро-ион может быть частично включен в каркас  $\text{MCM-48}$ .



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы «кислотных» (1, 10, 18, 20) и «основных» (6, 8, 14, 16, 22, 24) образцов  $\text{MCM-48}$  (1, 6, 8) и  $\text{FeMCM-48}$  (10, 14, 18, 20, 22, 24) с молярным соотношением  $\text{Fe/Si}$ , равным 1/99 (10, 14, 16) и 5/95 (18, 20, 22, 24), после обработки в Сокслете (8, 16, 20, 24). Номера образцов соответствуют нумерации в таблице



**Рис. 3.** ИК-спектры с Фурье-преобразованием «кислотных» (2, 4, 10, 12, 18, 20) и «основных» (6, 8, 24) образцов  $\text{MCM-48}$  (2, 4, 6, 8) и  $\text{FeMCM-48}$  (10, 12, 18, 20, 24) с молярным соотношением  $\text{Fe/Si}$ , равным 1/99 (10, 12) и 5/95 (18, 20, 24), после обработки в Сокслете (4, 8, 12, 20, 24). Номера образцов соответствуют нумерации в таблице

## Выводы

Для синтеза ферросиликатного нанокompозита с текстурными свойствами в «нанодиапазоне» размеров частиц и пор предложен и реализован метод, основанный на использовании в качестве матрицы мезопористого кремнезема с геометрической топологией  $\text{MCM-48}$ , осажденного темплатным методом в присутствии низковалентного катиона железа (II). Метод позволяет контролируемо производить ферросиликатный нанокompозит с широким набором характерных значений удельной

поверхности, распределения пор по размерам, объема и диаметра мезопор. Полученные наноконкомпозиты могут быть высокоэффективными катализаторами Фентона в типичных условиях, а также найти широкое применение в различных гетерогенных металлооксидных каталитических системах, иллюстрируя перспективный способ формирования в них активных центров.

#### Список источников

1. Beltran F. J., Rivas F. J., Montero-de-Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO<sub>2</sub> slurry reactor // Appl. Catal. B: Environ. 2002. Vol. 39. P. 221–231.
2. Chao C. Y. H., Kwong C. W., Hui K. S. Potential use of a combined ozone and zeolite system for gaseous toluene elimination // J. Hazardous Materials. 2007. Vol. 143, No. 1–2. P. 118–127.
3. Kjaergaard S., Molhave L. Human reactions to a mixture of indoor air volatile organic compounds // Atmos. Environ. 1991. Vol. 25A, No. 8. P. 1417–1426.
4. Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials / C. W. Kwong [et al.] // Atmos. Environ. 2008. Vol. 42. P. 2300–2311.
5. Combined photolysis and catalytic ozonation of dimethyl phthalate in a high-gravity rotating packed bed / C. C. Chang [et al.] // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 161. P. 287–293.
6. Farai P. C., Órfão J. J., Pereira M. F. A novel ceria-activated carbon composite for the catalytic ozonation of carboxylic acids // Catal. Commun. 2008. Vol. 9. P. 2121–2126.

#### References

1. Beltran F. J., Rivas F. J., Montero-de-Espinosa R. Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO<sub>2</sub> slurry reactor. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, Vol. 39, pp. 221–231.
2. Chao C. Y. H., Kwong C. W., Hui K. S. Potential use of a combined ozone and zeolite system for gaseous toluene elimination. Journal of Hazardous Materials, 2007, Vol. 143, No. 1–2, pp. 118–127.
3. Kjaergaard S. K., Molhave L. Human reactions to a mixture of indoor air volatile organic compounds. Atmospheric Environment, 1991, Vol. 25A, No. 8, pp. 1417–1426.
4. Kwong C. W., Chao C. Y. H., Hui K. S., Wan M. P. Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials. Atmospheric Environment, 2008, Vol. 42, pp. 2300–2311.
5. Chang C. C., Chiu C. Y., Chang C. Y., Chang C. F., Chen Y. H., Ji D. R., Yu Y. H., Chiang P. C. Combined photolysis and catalytic ozonation of dimethyl phthalate in a high-gravity rotating packed bed. J. Hazard. Mater., 2009, Vol. 161, pp. 287–293.
6. Farai P. C., Órfão J. J., Pereira M. F. A novel ceria-activated carbon composite for the catalytic ozonation of carboxylic acids. Catalysis Communications, 2008, Vol. 9, pp. 2121–2126.

#### Информация об авторах

**Т. Ф. Кузнецова** — кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией;  
**Е. А. Копыш** — магистрант, младший научный сотрудник;  
**А. В. Кондрашев** — ведущий инженер;  
**В. Г. Прозорович** — магистр, научный сотрудник;  
**Д. В. Печенка** — аспирант, младший научный сотрудник;  
**Д. Ж. Жумаева** — доктор технических наук, профессор, руководитель фундаментальных и прикладных проектов;  
**А. И. Иванец** — член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, проф., ведущий научный сотрудник.

#### Information about the authors

**T. F. Kouznetsova** — PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory;  
**E. A. Kopysh** — Undergraduate, Junior Researcher;  
**A. V. Kondrashev** — Leading Engineer;  
**V. G. Prozorovich** — Master, Researcher;  
**D. V. Pechenka** — Graduate, Junior Researcher;  
**D. J. Jumaeva** — Dr. Sc. (Engineering), Professor, Head of Fundamental and Applied Projects;  
**A. I. Ivanets** — Corresponding Member NAS Belarus, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 02.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.  
The article was submitted 02.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья  
УДК 541.182  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.038

## РАЗРАБОТКА И ПОИСК ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЕЙ НОВЫХ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ВКЛЮЧЕНИЕМ БИОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА В СИЛОКСАНОВУЮ ОСНОВУ ПРИ ИХ ПРЕОБРАЗОВАНИИ В МОНОДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА

**Татьяна Федоровна Кузнецова<sup>1</sup>, Elizaveta Александровна Копыш<sup>2</sup>,  
Полина Маратовна Смольская<sup>3</sup>, Дилноза Жураевна Жумаева<sup>4</sup>, Андрей Иванович Иванец<sup>5</sup>**

<sup>1,2,5</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Республики Беларусь, г. Минск

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет, химический факультет, г. Минск

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии Академии наук Узбекистана, г. Ташкент

<sup>1</sup>tatyana.fk@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8598-2079>

<sup>2</sup>liza\_kopusch@mail.ru <sup>3</sup>p.shornikova07@gmail.com <sup>4</sup>d.jumayeva@list.ru

<sup>5</sup>andreivanets@yandex.by, <https://orcid.org/0000-0002-3053-317X>

### Аннотация

Развит универсальный подход к биомиметическому синтезу гибридных органосиликатных наноконкомпозитов с хорошим контролем текстуры и функциональности, состоящий в использовании биомакромолекул в качестве мезогенных темплатов. Основная стратегия заключается в объединении самоассоциации полисахаридных наностержней с «гибкостью» золь-гель процесса в химии силоксановых олигомеров, формируемых при различных pH 3, 5, 8. Измеренные изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцами, полученными при pH 5 и 8, относятся к изотермам типа IV (а), характерным для мезопористых адсорбентов. На изотермах преобладает треугольный гистерезис  $H_2(a)$ , обусловленный сетевыми эффектами в упорядоченных мезопористых материалах типа SBA-16 и KIT-5. Изотермы образцов, полученных при pH 3, являются изотермами гибридного типа (I+IV) с гистерезисом  $H_4$ , что присуще микропористым адсорбентам с щелевидными мезопорами между агрегатами кремнеземных частиц. Контроль текстурных свойств гибридных наноконкомпозитов и пористого кремнезема возможен путем изменения температуры термической активации органосиликатных образцов и значения pH среды осаждения кремнегеля. Преимуществом развиваемого синтеза является формирование новых функциональностей на поверхности кремнезема посредством его термической обработки при сохранении полисахаридного темплата либо в качестве собственной функциональной основы, либо углеродного ресурса.

### Ключевые слова:

наноконкомпозит, золь-гель метод, гибридный материал, кремнеземный прекурсор, адсорбционные свойства, удельная поверхность, мезопоры

### Благодарности:

статья выполнена при поддержке: 1) республиканского бюджета по заданию 2.1.02 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», 2021–2025 гг.; 2) гранта № X22УЗБ-013 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, 2022–2024 гг.

### Для цитирования:

Разработка и поиск функциональностей новых органокремнеземных наноконкомпозитов с включением биополимеров целлюлозы и хитозана в силоксановую основу при их преобразовании в монодисперсные частицы мезопористого кремнезема / Т. Ф. Кузнецова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 210–215. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.038.

## DEVELOPMENT AND SEARCH FOR THE FUNCTIONALITIES OF NEW ORGANIC SILICA HYBRID NANOCOMPOSITES INCLUDING CHITOSAN BIOPOLYMERS IN A SILOXAN FRAMEWORK WHEN THEIR CONVERSION INTO MONODISPERSE MESOPOROUS SILICA PARTICLES

**Tatyana F. Kouznetsova<sup>1</sup>, Elizaveta A. Kopysh<sup>2</sup>, Polina M. Smolskaya<sup>3</sup>, Dilnoza J. Jumayeva<sup>4</sup>, Andrey I. Ivanets<sup>5</sup>**

<sup>1,2,5</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Republic of Belarus, Minsk

<sup>3</sup>Belarusian State University, Faculty of Chemistry, Minsk, Belarus

<sup>4</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, Tashkent

<sup>1</sup>tatyana.fk@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8598-2079>

<sup>2</sup>liza\_kopusch@mail.ru <sup>3</sup>p.shornikova07@gmail.com <sup>4</sup>jumayeva@list.ru <sup>5</sup>andreivanets@yandex.by

### Abstract

A new universal approach to the biomimetic synthesis of hybrid organosilicate nanocomposites with texture and functionality good control has been developed, which consists in the use of biomacromolecules as mesogenic templates. The main strategy is to combine the self-association of polysaccharide nanorods with the flexibility of the sol-gel process

in the chemistry of siloxane oligomers formed at various pH values of 3, 5, 8. The measured isotherms of low-temperature nitrogen adsorption-desorption by samples obtained at pH 5 and 8 refer to isotherms of type IV (a) characteristic of mesoporous adsorbents. The isotherms are dominated by the triangular hysteresis  $H_2(a)$ , which is due to network effects in ordered mesoporous materials of the *SBA-16* and *KIT-5* types. The isotherms of the samples obtained at pH 3 are of the hybrid type (I+IV) with the  $H_4$  hysteresis inherent in microporous adsorbents with slit-like mesopores between agglomerates of silica particles. It is shown that the control of the textural properties of hybrid nanocomposites and porous silica is possible by changing the temperature of thermal activation of organosilicate samples and the pH value of the silica gel precipitation medium. The advantage of the developed synthesis is the formation of new functionalities on the surface of silica through its heat treatment while maintaining the polysaccharide template either as its own functional basis or as a carbon resource.

**Keywords:**

nanocomposite, sol-gel method, hybrid material, silica precursor, adsorption properties, surface area, mesopores

**Acknowledgments:**

the paper was supported by 1) of the republican budget under assignment 2.1.02 of the State Scientific Research Program "Chemical Processes, Reagents and Technologies, Bioregulators and Bioorganic Chemistry", 2021–2025; 2) grant No. Kh22UZB-013 of the Belarusian Republican Foundation for Basic Research, 2022–2024.

**For citation:**

Development and search for the functionalities of new organic silica hybrid nanocomposites including chitosan biopolymers in a siloxan framework when their conversion into monodisperse mesoporous silica particles / T. F. Kouznetsova [et. al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 210–215. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.038.

## Введение

Развитие альтернативных подходов к направленному синтезу объектов нанометрового размера, основанных на процессах самоассоциации, относится к прорывной инновационной методологии. Таковой является получение наноматериалов на основе самосборки темплатов на молекулярном уровне, применимое к формированию объемного пористого материала, что доказано на примере золь-гель метода и матричного синтеза. Хотя кремнеземным наноматериалам посвящено достаточное количество обзоров в координационной и супрамолекулярной химии, мезопористые твердые тела с регулярной структурой по-прежнему представляют интерес для различных направлений науки о материалах, поскольку могут использоваться в приложениях, требующих адсорбции молекул и большого объема пор, таких как катализ, сепарация, доставка лекарств и газовая адсорбция [1–3].

В настоящей работе изучены процессы формирования упорядоченного мезопористого кремнезема методом темплатного золь-гель синтеза с использованием нематических жидкокристаллических биомакромолекулярных темплатов, в качестве которых выступают полимеры из возобновляемых природных ресурсов. Среди них такой полисахарид, как имеющий несколько аминогрупп и потому растворимый в кислом водном растворе хитозан.

Золь-гель минерализация мезопористых наночастиц кремнезема охватывает четыре процесса:

- 1) золь-гель синтез кремнезема;
- 2) использование биополимера в качестве темплата;
- 3) модификацию метода Штёбера в разбавленных условиях для формирования монодисперсных сферических наночастиц;
- 4) удаление темплата прокаливанием или с помощью экстракции.

Целью работы является получение функциональных органокремнеземных гибридных нанокомпозитов с включением биополимера хитозана в силоксановую основу, а ее основные задачи, помимо поиска новых функциональностей при трансформации гибридного ксерогеля в частицы пористого кремнезема, состоят в адаптации его текстурных характеристик.

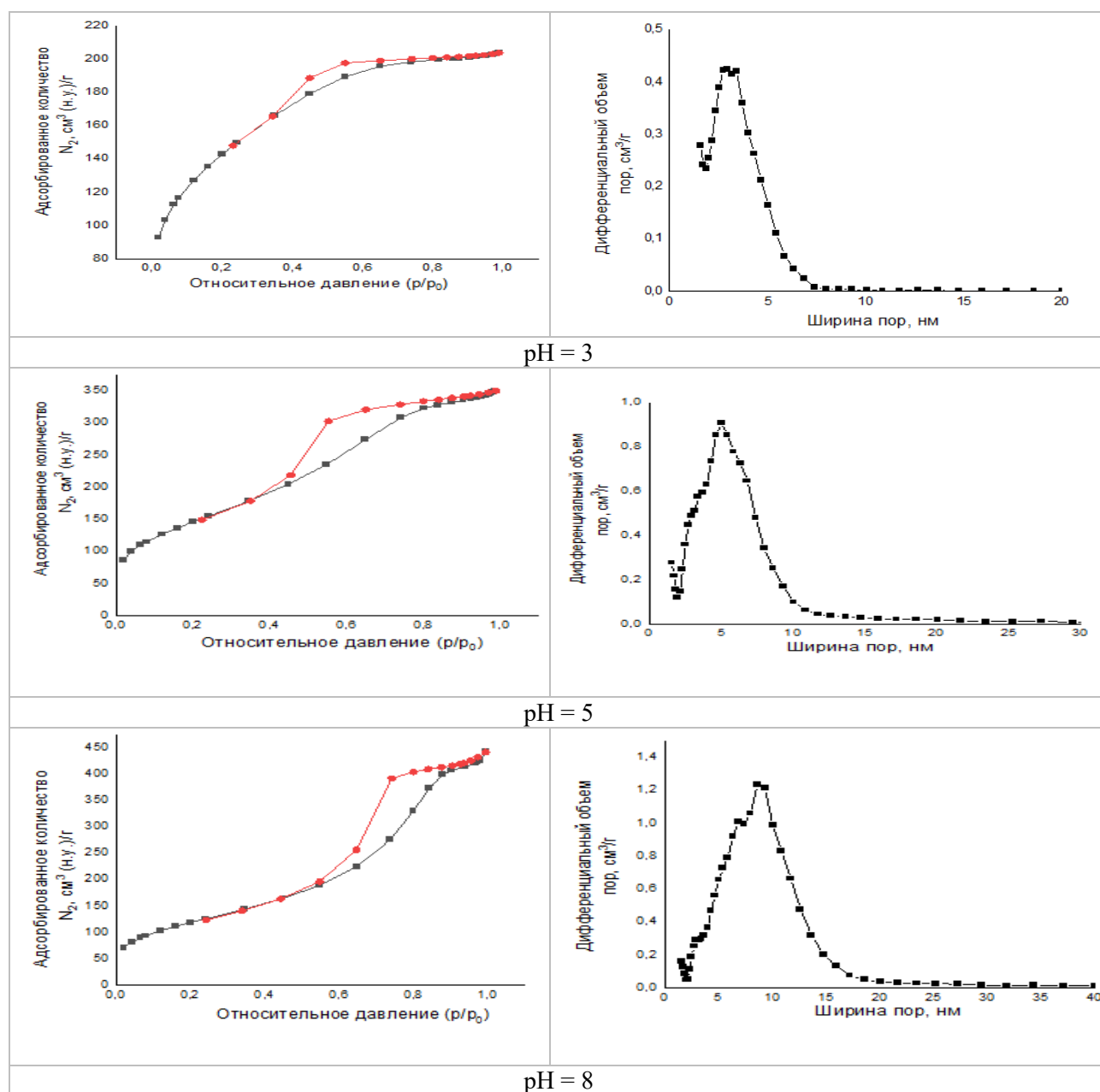
## Результаты исследований

Формирование гибридных хитозанокремнеземных материалов изучали при значениях pH осаждения кремнегеля, равных 3, 5, 8, и температурах постсинтетической обработки гибридных ксерогелей, составляющих 573, 673 и 923 К.

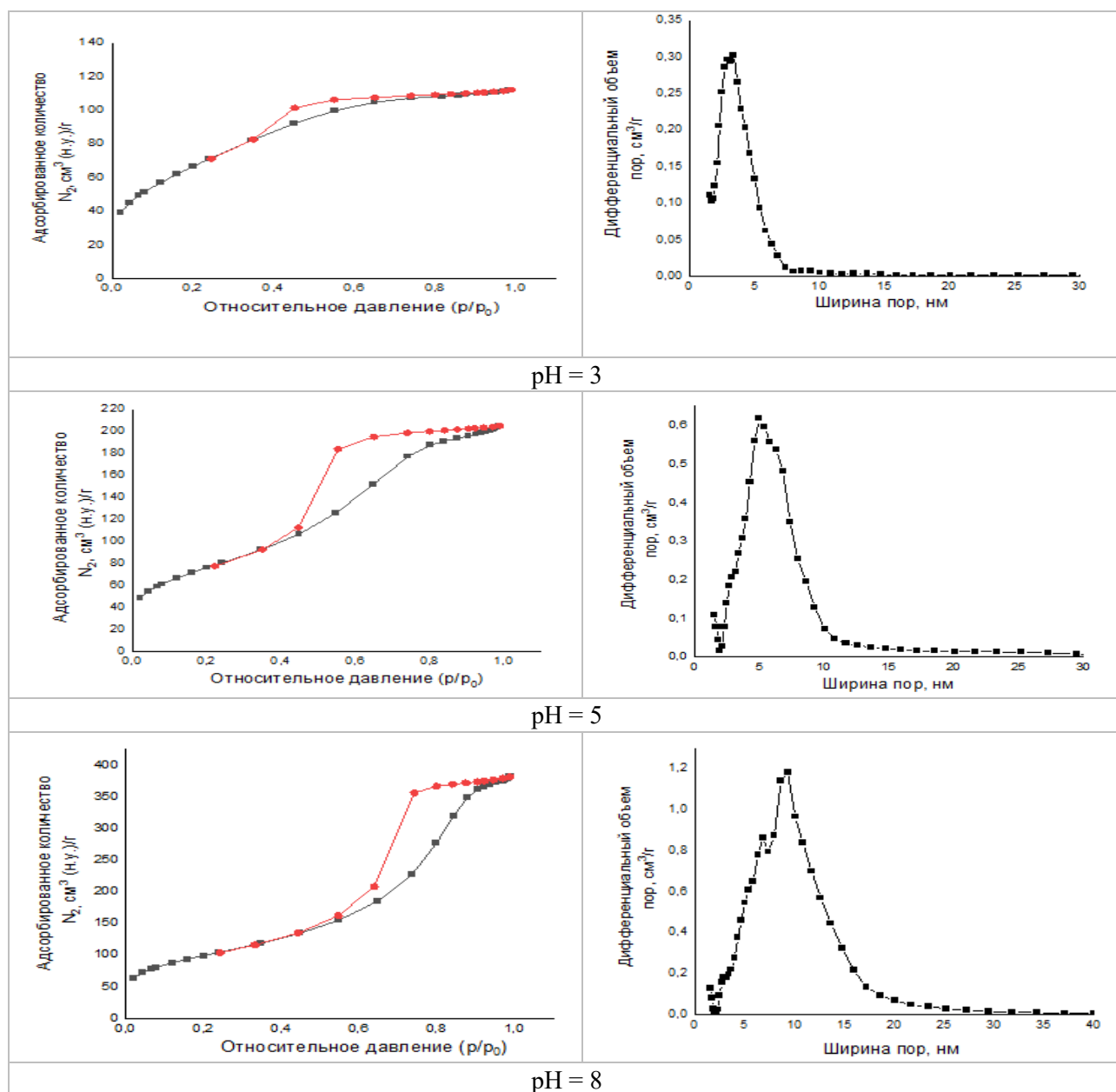
Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рис. 1 и 2) относятся к изотермам типа IV (a), по классификации IUPAC [4]. Изотермы образцов, полученных при значении pH 3, являются изотермами гибридного типа (I+IV). Их форма присуща микропористым адсорбентам,

а петля капиллярного гистерезиса формы Н4 — щелевидным или клиновидным мезопорам. На изотермах образцов, полученных при рН 5 и 8, преобладает гистерезис формы Н2 (а), обусловленный более сложными структурами мезопор и действующими сетевыми эффектами.

Достаточно крутая десорбционная ветвь, характерная для петель Н2 (а), связана либо с закупоркой пор в узком диапазоне их размеров, либо с кавитационным испарением, либо с тем и другим вместе. Петли Н2(а) образуются в упорядоченных мезопористых кремнеземах типа *SBA-16* или *KIT-5*.



**Рис. 1.** Линейные изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и рассчитанные из них кривые *NLDFT*-распределения объема пор по размерам для органокремнеземных образцов 565, 568, 569, модифицированных хитозаном при разных значениях рН, после термообработки при 923 К



**Рис. 2.** Линейные изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и рассчитанные из них кривые *NLDFT*-распределения объема пор по размерам для органокремнеземных образцов 572, 570, 574, модифицированных хитозаном при разных значениях pH, после термообработки при 573 К

Энергетическая константа  $C_{\text{ВЕТ}}$ , значения которой приведены в табл. 1 и 2, будучи связанной с энергией взаимодействия азота с поверхностью кремнезема, позволяет сравнивать полярность поверхностей аналогичных модифицированных материалов [5, 6]. Сопровождаемое падением константы  $C_{\text{ВЕТ}}$  снижение полярности подразумевает, что некоторые малополярные центры образуются на поверхности кремнезема, синтезированного с использованием хитозана во время процесса его термоактивации. В случае использования только уксусной кислоты с ростом температуры термической активации от 573 до 923 К константа  $C_{\text{ВЕТ}}$  снижается от 432 до 258 при pH 3. В образцах при этом идентифицируются микропоры, поверхность которых с ростом температуры тоже падает от 193 до 127 м<sup>2</sup>/г, то есть так же, как и объем микропор — от 0,08 до 0,05 см<sup>3</sup>/г (табл. 1, 2). Такое изменение текстурных параметров кремнезема с ростом температуры связано с гидрофобизацией поверхности кремнезема при дегидратации.

Таблица 1

Физическая сорбция азота нанокompозитами, модифицированными хитозаном и уксусной кислотой, после прокаливания при 573–923 К

ASAP 002-	pH	T, К	$A_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{ext}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{sp des}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ВН des}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{des}}, \text{ нм}$	$D_{\text{ВН des}}, \text{ нм}$	$S_{\text{ВЕТ}}$
572	3	573	248	275	0,17	0,14	2,8	3,3	57
570	5		277	266	0,32	0,34	4,6	3,8	92
574	8		358	329	0,59	0,61	6,6	5,7	106
573	3	673	503	437	0,31	0,19	2,5	3,2	131
571	5		472	411	0,46	0,51	3,9	4,1	134
575	8		575	465	0,69	0,72	6,0	5,7	119
565	3	923	513	429	0,31	0,19	2,4	3,2	129
568	5		536	552	0,54	0,59	4,0	4,0	71
569	8		437	447	0,67	0,71	6,1	5,7	70

Распределения мезопор по размерам с четкими мономодальными пиками, приведенные на рис. 1 и 2, доказывают однородность мезопор. На рис. 1 основная мода, соответствующая преобладающему диаметру мезопор, при увеличении pH от 3 до 8 и при температуре 923 К смещается по оси диаметров от 4 до  $\approx 10$  нм. При изменении pH от 3 до 8 и при температуре 573 К — от 3 до  $\approx 10$  нм, но с другой интенсивностью пика по сравнению с рис. 2.

Таблица 2

Параметры физической адсорбции азота нанокompозитами, модифицированными *in situ* уксусной кислотой при разных значениях pH, после термической активации ксерогеля

ASAP 002-	pH	T, К	$A_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{ext}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{micro}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{sp des}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ВН des}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{micro}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{des}}, \text{ нм}$	$D_{\text{ВН des}}, \text{ нм}$	$S_{\text{ВЕТ}}$
576	3	573	638	445	193	0,34	0,12	0,08	2,1	3,1	432
579	5		404	419	–	0,55	0,58	–	5,5	4,5	70
581	8		316	342	–	0,38	0,40	–	4,8	3,8	64
577	3	673	615	453	179	0,33	0,12	0,08	2,1	3,2	373
580	5		477	497	–	0,66	0,69	–	5,5	4,5	69
578	3	923	488	361	127	0,26	0,13	0,05	2,1	4,5	258
582	5		471	497	–	0,63	0,66	–	5,0	4,0	65
583	8		576	594	–	0,65	0,70	–	4,5	3,9	72

Результаты объясняются катионными полиэлектролитными свойствами хитозана, которые позволяют ему ассоциироваться с силоксановыми олигомерами — предшественниками кремнезема при формировании гибридных нанокompозитов.

## Выводы

Основная стратегия нового универсального подхода к биомиметическому синтезу гибридных органокремнеземных нанокompозитов с хорошим контролем текстуры и функциональности заключается в объединении самоассоциации полисахаридных наностержней хитозана с «гибкостью» золь-гель процесса в химии силоксановых олигомеров, формируемых при различных значениях pH 3, 5, 8. Контроль текстурных свойств гибридных нанокompозитов и пористого кремнезема возможен путем изменения температуры их термической активации и значения pH среды осаждения кремнегеля. Новые функциональности при сохранении полисахаридного темплата либо в качестве собственной функциональной основы, либо углеродного ресурса посредством термической обработки являются преимуществом развиваемого синтеза.

## Список источников

1. Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace / K. Ariga [et al.] // Coordination Chemistry Reviews. 2007. Vol. 251. P. 2562–2591.

2. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid / F. Hoffmann [et al.] // *Materials Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45. P. 3216–3251.
3. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials / D. Trong On [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. 2003. Vol. 253. P. 545–602.
4. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. 2015. Vol. 87, No. 9–10. P. 1051–1069.
5. Olivier J. P. The Determination of Surface Energetic Heterogeneity Using Model Isotherms Calculated by Density Functional Theory // *Proc. Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption*. Boston, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 1996. P. 699–706.
6. Bardestani R., Patience G.S., Kaliaguine S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements — BET, BJH, and DFT // *Can. J. Chem. Eng.* 2019. Vol. 97. P. 2781–2791.

### References

1. Ariga K., Vinu A., Hill J. P., Mori T. Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace. *Coordination Chemistry Reviews*, 2007, Vol. 251, pp. 2562–2591.
2. Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Froba M. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, Vol. 45, pp. 3216–3251.
3. Trong On D., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. *Applied Catalysis A: General*, 2003, Vol. 253, pp. 545–602.
4. Thommes M., Kaneko K., Neimark A., Olivie J., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, Vol. 87, No. 9–10, pp. 1051–1069.
5. Olivier J. P. The Determination of Surface Energetic Heterogeneity Using Model Isotherms Calculated by Density Functional Theory. *Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption*. Boston, Massachusetts, Kluwer Academic Publishers, 1996, pp. 699–706.
6. Bardestani R., Patience G. S., Kaliaguine S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements — BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2019, Vol. 97, pp. 2781–2791.

### Информация об авторах

**Т. Ф. Кузнецова** — кандидат химических наук, доцент, зав. лабораторией;

**Е. А. Копыш** — магистрант, младший научный сотрудник;

**П. М. Смольская** — студент;

**Д. Ж. Жумаева** — доктор технических наук, профессор, руководитель фундаментальных и прикладных проектов;

**А. И. Иванец** — член-корреспондент, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник.

### Information about the authors

**T. F. Kouznetsova** — PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory;

**E. A. Kopysh** — Undergraduate, Junior Researcher;

**P. M. Smolskaya** — Student;

**D. J. Jumaeva** — Dr. Sc. (Engineering), Professor, Head of Fundamental and Applied Projects;

**A. I. Ivanets** — Corresponding Member, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 02.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 02.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.



Научная статья  
УДК 620.22  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.039

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФфуЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МЕЖСЛОЙНОЙ ГРАНИЦЕ СВАРЕННОГО ВЗРЫВОМ КОМПЗИТА Ti-NiCr

**Виталий Павлович Кулевич<sup>1</sup>, Артем Игоревич Богданов<sup>2</sup>, Виктор Георгиевич Шморгун<sup>3</sup>,  
Эмиль Русланович Камалов<sup>4</sup>**

<sup>1–4</sup>Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, Россия

<sup>1</sup>kulevich.vp@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-6041-8423>

<sup>2</sup>bogdanov@vstu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3918-775X>

<sup>3</sup>vgshmorgun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3282-2880>

<sup>4</sup>emil.kamalov20011@mail.ru

### Аннотация

Представлены результаты исследования процессов диффузионного взаимодействия на межслойной границе сваренных взрывом композиций системы Ti-NiCr при термообработке. Изучены структура, химический и фазовый состав формирующихся диффузионных зон. Установлено, что замена технически чистого титана на легированные титановые сплавы не оказывает влияния на фазовый состав формирующихся диффузионных зон, но замедляет диффузионные процессы.

### Ключевые слова:

сварка взрывом, нихром, титан, диффузия, интерметаллиды

### Финансирование:

исследование выполнено по гранту Российского научного фонда № 21-79-10246, <https://rscf.ru/project/21-79-10246>.

### Для цитирования:

Исследование процессов диффузионного взаимодействия на межслойной границе сваренного взрывом композита Ti-NiCr / В. П. Кулевич [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т.14, № 3. С. 216–221. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.039.

Original article

## INVESTIGATION OF DIFFUSION INTERACTION PROCESSES AT THE INTERLAYER BOUNDARY OF EXPLOSION WELDED Ti-NiCr COMPOSITE

**Vitaly P. Kulevich<sup>1</sup>, Artem I. Bogdanov<sup>2</sup>, Viktor G. Shmorgun<sup>3</sup>, Emil R. Kamalov<sup>4</sup>**

<sup>1–4</sup>Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

<sup>1</sup>kulevich.vp@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-6041-8423>

<sup>2</sup>bogdanov@vstu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3918-775X>

<sup>3</sup>vgshmorgun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3282-2880>

<sup>4</sup>emil.kamalov20011@mail.ru

### Abstract

The results of studying the diffusion interaction processes at the interlayer boundary of explosively welded the Ti-NiCr system composites during heat treatment are presented. The structure, chemical and phase composition of the emerging diffusion zones have been studied. It has been established that the replacement of commercially pure titanium with alloyed titanium alloys does not affect the phase composition of the emerging diffusion zones, but slows down the diffusion processes.

### Keywords:

explosion welding, nichrome, titanium, diffusion, intermetallics

### Funding:

The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 21-79-10246, <https://rscf.ru/project/21-79-10246>.

### For citation:

Investigation of diffusion interaction processes at the interlayer boundary of explosion welded Ti-NiCr composite / V. P. Kulevich [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 216–221. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.039.

### Введение

Повышение жаро- и износостойкости титановых сплавов возможно путем создания на их поверхности функционально-градиентных интерметаллидных покрытий на основе легированных алюминидов никеля и хрома [1–2]. Для формирования таких покрытий была предложена технология,

предусматривающая нанесение на поверхность титана (титанового сплава) сваркой взрывом (СВ) барьерного слоя нихрома (сплав Х20Н80), с последующим алитированием полученной заготовки погружением в расплав алюминия [3]. При этом важно понимать особенности диффузионного взаимодействия титана и нихрома при повышенных температурах в условиях термообработки покрытий и эксплуатационных нагревов. Много работ посвящено исследованию кинетики взаимодействия титана с никелем при различных температурах и образующихся диффузионных зон [4–7]. Известны работы, посвященные формированию композиций Ti-NiCr [8–10], однако вопрос диффузионного взаимодействия в данных композициях практически не изучен.

Целью настоящей работы стало исследование особенностей диффузионного взаимодействия на границе соединения сваренных взрывом слоистых композитов системы Ti-NiCr в условиях высокотемпературной обработки.

### Материалы и методика эксперимента

Исследования проводили на композициях Х20Н80 + ВТ1-0, Х20Н80 + ОТ4 и Х20Н80 + ВТ20, полученных сваркой взрывом. Сведения о химическом составе титановых сплавов и нихрома Х20Н80 приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав титановых сплавов, мас. %

	Ti	Al	V	Mo	Zr	Mn	Si	Fe
ВТ1-0	98,6–99,7	–	–	–	–	–	<0,1	<0,18
ОТ4	91,6–95,7	3,5–5	–	–	<0,3	0,8–2	<0,15	<0,3
ВТ20	84,9–91,7	5,5–7	0,8–2,5	0,5–2	1,5–2,5	–	<0,15	<0,3

Таблица 2

Химический состав нихрома Х20Н80, мас. %

Al	C	Cr	Fe	Mn	Ni	P	S	Si	Ti	Zr
≤0,20	≤0,06	20,0–23,0	≤1,0	≤0,6	основа	≤0,02	≤0,015	1,0–1,5	≤0,2	0,2–0,5

Термообработку образцов размером 10×10 мм проводили в печи СНОЛ 8.2/1100 в атмосфере воздуха при температурах от 700 до 850 °С. Нижняя граница режимов соответствует максимальной температуре, не превышающей температуру эвтектоидного превращения в системе Ti-Ni, а верхняя граница — температуре, не превышающей температуру фазового перехода чистого титана. Время выдержки образцов изменяли от 1 до 100 ч.

Металлографические исследования осуществляли с применением оптической (модульный моторизованный микроскоп Olympus BX61 с фиксацией изображения цифровой камерой DP-12) и электронной (растровый электронный микроскоп Versa 3D) микроскопии. Анализ химического состава проводили на электронном микроскопе Versa 3D с использованием энергодисперсионного спектрометра EDAX Trident XM 4 (ЭДС). Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполняли на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ECO.

### Результаты и их обсуждение

По результатам проведенных испытаний были построены графические зависимости толщины формирующейся диффузионной зоны (ДЗ) от температуры и времени испытаний (рис. 1). При температуре ниже фазового перехода титана кинетика роста ДЗ для композиции с технически чистым титаном (Х20Н80 + ВТ1-0) максимальна. В композиции с легированным титаном Х20Н80 + ОТ4 скорость роста ДЗ примерно на 10 % ниже, а в Х20Н80 + ВТ20 более чем в 2 раза ниже, чем в Х20Н80 + ВТ1-0.

При температуре выше фазового перехода титана (850 °С) отмечена значительная интенсификация диффузионных процессов. Вместе с этим максимальную скорость роста ДЗ показала композиция Х20Н80 + ОТ4, а минимальную — Х20Н80 + ВТ20.

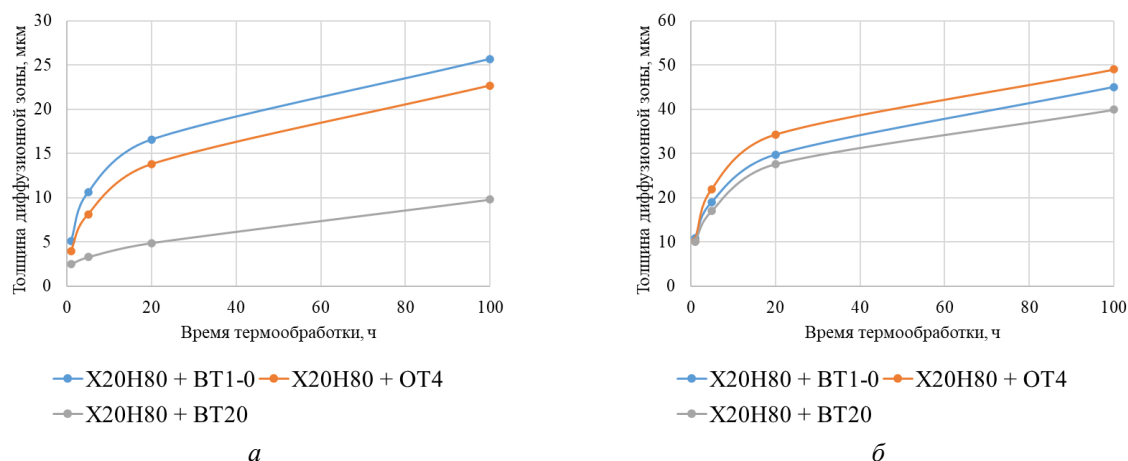


Рис. 1. Кинетика диффузионного взаимодействия при температуре 700 (а) и 850 °С (б)

Металлографические исследования показали, что в композиции X20H80 + VT1-0 при температуре 700 °С на границе соединения формируется слоистая ДЗ, состоящая из четырех четко различимых областей (рис. 2, а). Точечный энергодисперсионный анализ (рис. 2, з) позволил установить, что со стороны титанового слоя формируется сплошной слой интерметаллида  $Ti_2Ni$ , после которого находится прослойка интерметаллида  $TiNi$ , составляющая большую часть ДЗ. Со стороны нихрома располагаются две области, одна из которых представляет собой включения твердого раствора титана в хrome, разделенные тонкими прослойками интерметаллида  $TiNi_3$ , а вторая соответствует слою интерметаллида  $TiNi_3$  переменной толщины. Распределение химических элементов в поперечном сечении показало отсутствие диффузии элементов в нихром и титан.

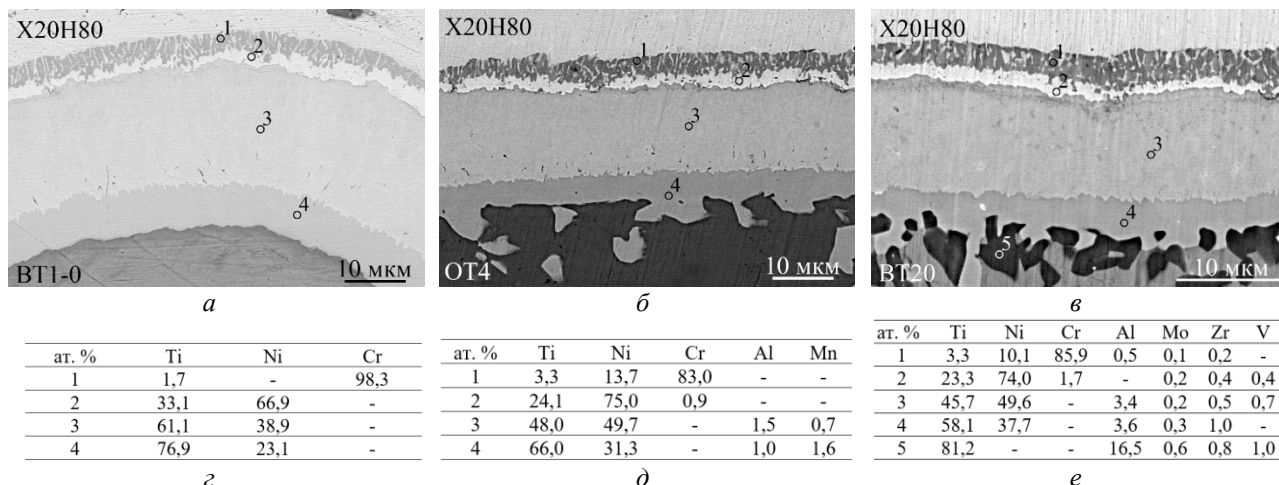


Рис. 2. Структура диффузионной зоны на границе X20H80 + VT1-0 (а), X20H80 + OT4 (б) и X20H80 + VT20 (в) после 700 °С, 100 ч (а) и результаты точечного энергодисперсионного анализа (з, д, е)

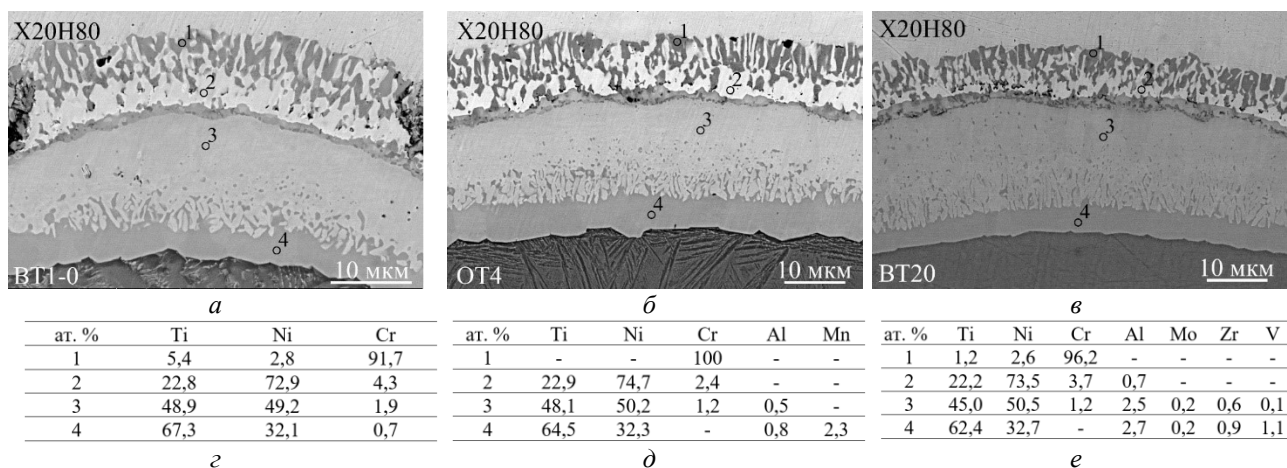
В случае композиции X20H80 + OT4 при температуре 700 °С формируется аналогичная ДЗ, в которой вместо бинарных интерметаллидов системы Ti-Ni образовались твердые растворы на их основе (рис. 2, б). Образование твердых растворов на базе  $TiNi$  и  $Ti_2Ni$  произошло за счет диффузии легирующих компонентов из сплава OT4, то есть Al и Mn. Принципиальным отличием в ДЗ по сравнению с композицией X20H80 + VT1-0 является образование в титановом слое включений интерметаллида  $Ti_2Ni$ . Также отмечено отсутствие светлых включений в структуре титана на расстоянии около 50 мкм от ДЗ, что обусловлено снижением концентрации Mn в этой области.

В композиции X20H80 + BT20 после 700 °С не отмечено принципиальных отличий в структуре диффузионной зоны (рис. 2, *в*). На базе интерметаллидов TiNi и Ti<sub>2</sub>Ni образовались твердые растворы, содержащие Al, Mo, V, Zr. По границе с диффузионной зоной в титане сформировались области с повышенным содержанием Al, достигающим 16 ат. %.

Проведение термообработки при температуре выше эвтектоидного превращения привело к качественным изменениям структуры ДЗ и титана. Изучение микроструктуры ДЗ в композиции X20H80 + BT1-0 (рис. 3, *а*) показало, что после термообработки при 850 °С происходит значительная интенсификация диффузионных процессов и изменение соотношения толщин составляющих слоев в сравнении с термообработкой при 700 °С. Доля прослойка со стороны нихрома в составе диффузионной зоны значительно увеличилась, вместе с этим выросла и доля интерметаллида TiNi<sub>3</sub> в ее составе. По границе интерметаллидов TiNi и Ti<sub>2</sub>Ni появилась переходная область, соответствующая смеси этих фаз. Химический состав фаз в составе ДЗ при этом остался неизменным.

Термообработка при 850 °С привела к активной диффузии никеля в титан, растворимость которого в βTi может достигать 10 ат. %, и образованию после охлаждения эвтектоидной смеси (Ti+Ti<sub>2</sub>Ni). Протяженность области с постепенно снижающимся содержанием никеля превышает 500 мкм после 100 ч выдержки.

Структура ДЗ в композиции X20H80 + OT4 (рис. 3, *б*) схожа с композицией X20H80 + BT1-0, а различается, как и после 700 °С, образованием твердых растворов на базе интерметаллидов TiNi и Ti<sub>2</sub>Ni. Диффузия никеля в титан OT4 привела к формированию эвтектоидной структуры на глубину почти 400 мкм после 100 ч выдержки. Максимальное содержание никеля у границы диффузионной зоны составило 5 ат. %. Из-за мелкой дисперсности структуры произошло более равномерное распределение Al и Mn в данной области.



**Рис. 3.** Структура диффузионной зоны на границе X20H80 + BT1-0 (*а*), X20H80 + OT4 (*б*) и X20H80 + BT20 (*в*) после 850 °С, 20 ч (*а*) и результаты точечного энергодисперсионного анализа (*з*, *д*, *е*)

В композиции X20H80 + BT20 после термообработки при 850 °С (рис. 3, *в*) не отмечено принципиальных отличий в структуре ДЗ. Диффузия никеля в титан BT20 значительно замедляется в сравнении со сплавами BT1-0 и OT4. Максимальное содержание никеля у границы ДЗ не превышает 4 ат. %, а глубина, на которую продиффундировал, никель не превышает 300 мкм после 100 ч выдержки.

## Выводы

Замена технически чистого титана на титановые сплавы в сваренных взрывом композициях системы Ti-NiCr практически не оказывает влияния на структуру и фазовый состав диффузионной зоны, формирующейся на границе соединения при термообработке, но замедляет диффузионные процессы.

При термообработке ниже температуры эвтектоидного превращения диффузионные процессы локализуются на границе соединения и приводят к формированию слоистой диффузионной зоны, состоящей из твердых растворов на основе интерметаллидов  $Ti_2Ni$ ,  $TiNi$  и  $TiNi_3$ , а также включений твердого раствора на основе хрома по границе с X20H80.

Повышение температуры термообработки выше эвтектоидного превращения интенсифицирует рост диффузионной зоны, не оказывая влияния на ее состав, а также приводит к диффузии никеля в титановый сплав и формированию в нем эвтектоидной структуры, протяженность которой почти в 10 раз превышает толщину диффузионной зоны.

#### Список источников

1. Structure and oxidation behavior of  $\gamma$ -TiAl coating produced by laser cladding on titanium alloy / I. N. Maliutina [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 319. P. 136–144.
2. Aluminizing of TiAl-based alloy using thermal spray coating / T. Sasaki [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 205, No. 13–14. P. 3900–3904.
3. Microstructure and phase composition of diffusion coating formed in NiCr alloys by hot-dip aluminizing / V. G. Shmorgun [et al.] // *Surfaces and Interfaces*. 2021. Vol. 23. P. 100988.
4. Formation of the Interaction Zone on the Interlayer Boundary of the Explosion-Welded Composite VT1-0–NP2 / V. G. Shmorgun [et al.] // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2020. Vol. 11. P. 98–102.
5. Diffusion bonding of Ti/Ni under the influence of an electric current: mechanism and bond structure / X. Gao [et al.] // *J. Materials Science*. 2017. Vol. 52. P. 3535–3544.
6. Investigating the solid-state diffusion at the interface of Ni/Ti laminated composite / J. Luo [et al.] // *J. Manufacturing Processes*. 2022. Vol. 75. P. 670–681.
7. Diffusivity of Ti-Ni diffusion couple enhanced by pulse current during spark plasma sintering / R. Li [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2020. Vol. 51. No. 1. P. 6–10.
8. Effect of interlayer on interfacial microstructure and properties of Ni80Cr20/TC4 vacuum diffusion bonded joint / S. Jian [et al.] // *Vacuum*. 2023. Vol. 208. P. 111738.
9. Liu K., Li Y., Wang J. Vacuum diffusion bonding TC4 to Ni80Cr20: Interfacial microstructure, segregation, cracking and properties // *Vacuum*. 2018. Vol. 158. P. 218–222.
10. Microstructure Characteristics of Transient Liquid Phase Diffusion Bonding Super-Ni/NiCr Laminated Composite to TC4 Alloy / X. Xiaohan [et al.] // *Science of Advanced Materials*. 2019. Vol. 11, No. 9. P. 1252–1258.

#### References

1. Maliutina I. N., Si-Mohand H., Sijobert J., Bertrand P., Lazurenko D. V., Bataev I. A. Structure and oxidation behavior of  $\gamma$ -TiAl coating produced by laser cladding on titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2017, Vol. 319, pp. 136–144.
2. Sasaki T., Yagi T., Watanabe T., Yanagisawa A. Aluminizing of TiAl-based alloy using thermal spray coating. *Surface and Coatings Technology*, 2011, Vol. 205, No. 13–14, pp. 3900–3904.
3. Shmorgun V. G., Bogdanov A. I., Kulevich V. P., Iskhakova L. D., Taube A. O. Microstructure and phase composition of diffusion coating formed in NiCr alloys by hot-dip aluminizing. *Surfaces and Interfaces*, 2021, Vol. 23, p. 100988.
4. Shmorgun V. G., Slautin O. V., Kulevich V. P., Serov A. G. Formation of the Interaction Zone on the Interlayer Boundary of the Explosion-Welded Composite VT1-0–NP2. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2020, Vol. 11, pp. 98–102.
5. Gao X., Chen S., Dong F., Hu L., Yang R., Wang W., Munir Z. A. Diffusion bonding of Ti/Ni under the influence of an electric current: mechanism and bond structure. *Journal of Materials Science*, 2017, Vol. 52, pp. 3535–3544.
6. Luo J., Yarigaravesh M., Assari A. H., Amin N. H., Tayyebi M., Paidar M. Investigating the solid-state diffusion at the interface of Ni/Ti laminated composite. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, Vol. 75, pp. 670–681.
7. Li R., Niu P., Deng S., Yuan T., Liu G. Diffusivity of Ti-Ni diffusion couple enhanced by pulse current during spark plasma sintering. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2020, vol. 51, pp. 6–10.
8. Jian S., Liu K., Li J., Wang H., Chen Z., Bokuchava G. Effect of interlayer on interfacial microstructure and properties of Ni80Cr20/TC4 vacuum diffusion bonded joint. *Vacuum*, 2023, vol. 208, p. 111738.
9. Liu K., Li Y., Wang J. Vacuum diffusion bonding TC4 to Ni80Cr20: interfacial microstructure, segregation, cracking and properties. *Vacuum*, 2018, Vol. 158, pp. 218–222.

10. Xiaohan X., Yajiang L., Kun L., Juan W. Microstructure Characteristics of Transient Liquid Phase Diffusion Bonding Super-Ni/NiCr Laminated Composite to TC4 Alloy. *Science of Advanced Materials*, 2019, Vol. 11 (9), pp. 1252–1258.

***Информация об авторах***

**В. П. Кулевич** — кандидат технических наук, преподаватель;

**А. И. Богданов** — кандидат технических наук, доцент;

**В. Г. Шморгун** — доктор технических наук, профессор.

**Э. Р. Камалов** — студент.

***Information about the authors***

**V. P. Kulevich** — PhD (Engineering), Lecturer;

**A. I. Bogdanov** — PhD (Engineering), Associate Professor;

**V. G. Shmorgun** — Dr. Sc. (Engineering), Professor.

**E. R. Kamalov** — Student.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

