

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

# ФИЗИКА и ХИМИЯ СТЕКЛА

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ,  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. СТЕКЛА, КЕРАМИКА,  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОКСИДЫ И ПОКРЫТИЯ.  
НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОКОМПОЗИТЫ



ТОМ 49

№ 2

2023

Кластерная самоорганизация кристаллообразующих систем: новые трехслойные ( $K155 = \text{Al}@\text{Al}_6\text{Pd}_8@\text{Pd}_{12}\text{Al}_{30}@\text{Pd}_8\text{Co}_{18}\text{Al}_{72}$ ) и двухслойные ( $K55 = \text{Co}@\text{Al}_{12}@\text{Co}_{12}\text{Al}_{30}$ ) кластеры-прекурсоры для самосборки кристаллической структуры  $\text{Pd}_{112}\text{Co}_{204}\text{Al}_{684}\text{-cP1000}$

*В. Я. Шевченко, Г. Д. Илюшин* 117

Влияние оксидов различных металлов на физико-химические свойства стекол системы  $\text{PbO}-\text{CdO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

*Н. С. Лозинский, Я. А. Мороз, А. Н. Лопанов* 130

Прогноз кристаллизующихся фаз и моделирование химического взаимодействия в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$

*И. К. Гаркушин, О. В. Лаврентьева, А. М. Штеренберг* 148

Исследование электрофизических свойств твердых растворов со структурой перовскита в системах  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{Ni}(\text{Co},\text{Fe})_2\text{O}_3 - \delta$  для катодных электродов топливных элементов

*М. В. Калинина, Д. А. Дюскина, И. Г. Полякова, М. Ю. Арсентьев, О. А. Шилова* 158

Изучение сорбции углекислого газа модифицированными силикагелями с 2-гидроксиэтилкарбаматом

*Ю. А. Гелдиев, Х. Х. Тураев, Ш. А. Касимов, О. Н. Рузимурадов, О. А. Шилова* 171

Физико-химическое обоснование получения пористых стекломатериалов из кремнеземсодержащего сырья

*Н. К. Манакова, О. В. Суворова, В. В. Семушин* 181

Синтез и сорбционные свойства в отношении  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{++}$  микросферических цеолитных материалов на основе ценосфер летучих энергетических зол

*Е. А. Кутихина, Е. В. Мазурова, О. В. Буйко, Т. А. Верещагина, А. Г. Анищ* 191

### Краткое сообщение

Кристаллизация натриевоборосиликатного стекла с добавкой  $\text{Sr}_2\text{O}_3$

*М. Ю. Конон, И. Г. Полякова, А. С. Саратовский, Д. П. Данилович, И. Н. Анфимова* 204

Термическое поведение ( $-180 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ ) ортосиликата магния гидроксилклиногумита  $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH},\text{F})_2$

*Я. П. Бирюков, Р. С. Бубнова, В. А. Фирсова* 209

Граница области стеклообразования в тройных системах  $\text{Tm}-\text{As}-\text{S}$  и  $\text{Tm}-\text{As}-\text{Se}$

*Т. М. Ильяслы, Г. Г. Гахраманова, З. И. Исмаилов* 217



**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ:  
НОВЫЕ ТРЕХСЛОЙНЫЕ ( $K155 = \text{Al}@\text{Al}_6\text{Pd}_8@\text{Pd}_{12}\text{Al}_{30}@\text{Pd}_8\text{Co}_{18}\text{Al}_{72}$ )  
И ДВУХСЛОЙНЫЕ ( $K55 = \text{Co}@\text{Al}_{12}@\text{Co}_{12}\text{Al}_{30}$ ) КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ  
ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  $\text{Pd}_{112}\text{Co}_{204}\text{Al}_{684}\text{-cP1000}$**

© 2023 г. В. Я. Шевченко<sup>1, \*</sup>, Г. Д. Илюшин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>2</sup>Научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,  
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

\*e-mail: shevchenko@isc.nw.ru

Поступила в редакцию 12.09.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 10.10.2022 г.

С помощью компьютерных методов (пакета программ ToposPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры  $\text{Pd}_{112}\text{Co}_{204}\text{Al}_{684}\text{-cP1000}$  с пр. гр.  $R\bar{a}-3$ ,  $a = 24.433 \text{ \AA}$ ,  $V = 14587.24 \text{ \AA}^3$ . Металлокластеры-прекурсоры кристаллических структур определены с использованием алгоритма разложения структурных графов на кластерные структуры и путем построения базисной сетки структуры в виде графа, узлы которого соответствуют положению центров кластеров-прекурсоров  $S_3$ . Установлены 26 906 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 3 до 12. Рассмотрена самосборка кристаллической структуры из новых трехслойных  $K155(4a) = \text{Al}@\text{Al}_6\text{Pd}_8@\text{Pd}_{12}\text{Al}_{30}@\text{Pd}_8\text{Co}_{18}\text{Al}_{72}$  и двухслойных кластеров-прекурсоров  $K55(4b) = \text{Co}@\text{Al}_{12}@\text{Co}_{12}\text{Al}_{30}$  с симметрией  $g = -3$ . В элементарной ячейке позиции 4a занимают атомы Al, являющиеся центральными атомами 15-атомного полиэдра  $K15(4a) = \text{Al}@\text{Al}_8\text{Pd}_6$  и позиции 4b занимают атомы Co, являющиеся центральными атомами 13-атомного икосаэдра  $K13(4b) = \text{Co}@\text{Al}_{12}$ . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров  $K155$  и  $K55$  в виде: первичная цепь  $\rightarrow$  микрослой  $\rightarrow$  микрокаркас. В качестве спейсеров, занимающих пустоты в 3D каркасе из нанокластеров  $K155$  и  $K55$ , установлены атомы Al.

**Ключевые слова:** интерметаллид  $\text{Pd}_{112}\text{Co}_{204}\text{Al}_{684}\text{-cP1000}$ , нанокластеры-прекурсоры  $K155 = \text{Al}@\text{Al}_6\text{Pd}_8@\text{Pd}_{12}\text{Al}_{30}@\text{Pd}_8\text{Co}_{18}\text{Al}_{72}$  и  $K55 = \text{Co}@\text{Al}_{12}@\text{Co}_{12}\text{Al}_{30}$ , самосборка кристаллической структуры

DOI: 10.31857/S0132665122600704, EDN: NVBBHV

## ВВЕДЕНИЕ

В двойных и тройных системах число образующихся интерметаллидов составляет 7738 и 14669 и уменьшается до 1404 в четверных системах [1, 2]. Во всех этих системах наибольшее число интерметаллидов образуется с участием атомов Fe, Co, Ni, Al, Ge. В табл. 1 приведены все четверные интерметаллиды, образующиеся в системах  $M\text{--Co--Al--Ge}$ , где  $M = \text{Y, Ln, Pd}$  [3–7].

**Таблица 1.** Кристаллохимические данные интерметаллидов, образующиеся в системах  $M$ –Co–Al–Ge

| Соединение                                      | Класс Пирсона | Последовательность Уайкоффа | Группа симметрии | Параметры элементарной ячейки в Å | $V, \text{Å}^3$ |
|-------------------------------------------------|---------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------|
| $\text{Gd}_3\text{CoGe}_2\text{Al}_3$           | $hP9$         | g f d a                     | $P-62m$ (189)    | 6.973, 6.973, 4.203               | 177.0           |
| $\text{Nd}_6\text{Co}_5\text{Al}_2\text{Ge}_2$  | $hP15$        | k2 j2 e d a                 | $P-6m2$ (187)    | 9.170, 9.170, 4.195               | 305.5           |
| $\text{Pr}_6\text{Co}_5\text{Al}_2\text{Ge}_2$  | $hP15$        | k2 j2 e d a                 | $P-6m2$ (187)    | 9.203, 9.203, 4.202               | 308.2           |
| $\text{Gd}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$           | $tI18$        | g e2 a                      | $I4/mmm$ (139)   | 4.144, 4.144, 19.566              | 336.0           |
| $\text{Ce}_2\text{CoAl}_7\text{Ge}_4$           | $tP28$        | e4 d c3 a                   | $P-421m$ (113)   | 5.916, 5.916, 15.363              | 537.7           |
| $\text{Pd}_{112}\text{Co}_{204}\text{Al}_{684}$ | $cP1000$      | d40 c4 b a                  | $Pa-3$ (205)     | 24.434, 24.434, 24.434            | 14587.2         |

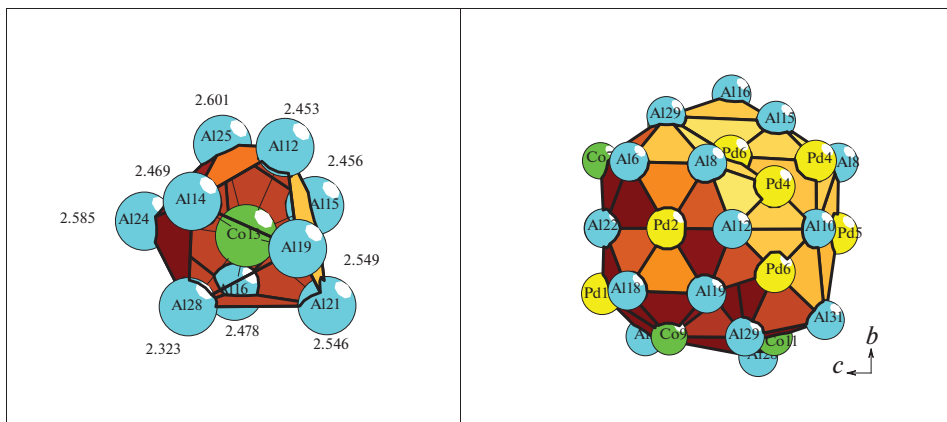
**Таблица 2.** Кристаллохимические данные всех интерметаллидов с пр. гр.  $Pa-3$ 

| Соединение                                      | Класс Пирсона | Последовательность Уайкоффа | Параметры элементарной ячейки в Å | $V, \text{Å}^3$ |
|-------------------------------------------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| $\text{NaAu}_3\text{Ge}$                        | $cP40$        | d c2                        | 9.021, 9.021, 9.021               | 734.1           |
| $\text{CaAu}_3\text{Ga}$                        | $cP40$        | d c2                        | 9.088, 9.088, 9.088               | 750.6           |
| $\text{CaAu}_3\text{Al}$                        | $cP40$        | d c2                        | 9.112, 9.112, 9.112               | 756.6           |
| $\text{Rb}_7\text{NaGe}_8$                      | $cP64$        | d2 c b a                    | 13.165, 13.165, 13.165            | 2281.7          |
| $\text{Sc}_{96}\text{Mg}_8\text{Zn}_{600}$      | $cP704$       | d28 c4                      | 22.412, 22.412, 22.412            | 11257.5         |
| $\text{Mg}_{72}\text{Al}_{27}\text{Zn}_{70}$    | $cP672$       | d27 c3                      | 23.028, 23.028, 23.028            | 12210.9         |
| $\text{Yb}_{16}\text{Ag}_{42}\text{In}_{42}$    | $cP720$       | d29 c3                      | 24.869, 24.869, 24.869            | 15380.1         |
| $\text{Ca}_{13}\text{Cd}_{76}$                  | $cP708$       | d28 c4 a                    | 25.340, 25.340, 25.340            | 16270.2         |
| $\text{Pd}_{112}\text{Co}_{204}\text{Al}_{684}$ | $cP1000$      | d40 c4 b a                  | 24.434, 24.434, 24.434            | 14587.2         |

Наибольшее число соединений насчитывает топологическое семейство  $\text{Gd}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ – $hP9$  с пр. гр.  $P-62m$ , включающее 8 двойных, 504 тройных и 68 четверных соединений [1–3].

Три других структурных типа образуются с участием больших А-атомов редкоземельных элементов:  $A_6\text{Co}_5\text{Al}_2\text{Ge}_2$  ( $A = \text{Nd, Pr}$ ) [4],  $A_2\text{TAl}_4\text{Ge}_2$  ( $A = \text{Y, Gd-Er, T = Fe, Co}$ ) [5],  $\text{Ce}_2\text{MAl}_7\text{Ge}_4$  ( $M = \text{Co, Ir, Ni, Pd}$ ) [6].

Интерметаллид  $\text{Al}_{283}\text{Co}_{77}\text{Pd}_{46}\text{Ge}_{5.3}$ – $cP1000$  с редкой пр. группой  $Pa-3$  (но. 205) кристаллохимических аналогов не имеет [7]. Все известные двойные и тройные интерметаллиды с пр. гр.  $Pa-3$  (но. 205) [1, 2, 8–15] приведены в табл. 2. Кристаллохимическое семейство образуют три простых интерметаллида  $AAu_3M$ – $cP40$  ( $A = \text{Na, Ca; M = Ge, Ga, Al}$ ) [8–10]. Не имеет кристаллохимических аналогов интерметаллид  $\text{Rb}_7\text{NaGe}_8$ – $cP64$  [11]. Кристаллохимически сложные интерметаллиды  $\text{Sc}_{96}\text{Mg}_8\text{Zn}_{600}$ – $cP704$  [12],  $\text{Mg}_{72}\text{Al}_{27}\text{Zn}_{70}$ – $cP672$  [13],  $\text{Ag}_{42}\text{In}_{42}\text{Yb}_{16}$ – $cP720$  [14],  $\text{Ca}_{13}\text{Cd}_{76}$ – $cP708$  [15] рассматриваются как аппроксиманты квазикристаллов. В [16] для интерметаллида  $\text{Sc}_{96}\text{Mg}_8\text{Zn}_{600}$ – $cP704$  проведено моделирование самосборки кристаллической структуры и установлен новый трехслойный каркас-образующий нанокластер  $K65 = 0@3@20@42$ . В центре нано-



**Рис. 1.** Кластер  $K49(24d) = 1@9@39$  с внутренним полиэдром  $Co@Al_9$  (слева) и внешней оболочкой из 39 атомов (справа).

кластера  $K65$  (в позиции  $8c$  на оси 3) расположено кольцо из 3 атомов  $Zn$  внутри додекаэдра  $Zn_{20}$ , на поверхности которого формируется 42 атомная оболочка из 12 атомов  $Sc$  и 30 атомов  $Zn$ .

Кристаллическая структура кристаллохимически самого сложного интерметаллида  $Al_{283}Co_{77}Pd_{46}Ge_{5,3}$  ( $F-AlCoPdGe$ ) с 46 кристаллографически независимыми атомами характеризуется гигантскими параметрами кубической ячейки:  $a = 24.433 \text{ \AA}$ ,  $V = 14587.24 \text{ \AA}^3$ , пр. группой  $Pa-3$  (по. 205) и уникальной последовательностью Уайкоффа  $d^{40} c^4 b a$  [7]. В кристаллической структуре выделены три типа двухслойных кластеров названных псевдокластерами Маккея. Известные двухслойные кластеры Маккея образуются на икосаэдрах  $0@12@42$  и  $1@12@42$  и их 42-атомная оболочка характеризуется набором топологических параметров: 42 вершины, 120 ребер, 34 грани.

Выделенный в [7] кластер первого типа  $K49(24d) = 1@9@39$  характеризуется внутренним полиэдром  $Co@Al_9$  с центральным атомом  $Co$  (в котором все (десять) атомов находятся в общей позиции  $24d$ ) и внешней оболочкой из 39 атомов (рис. 1). В элементарной ячейке содержатся 24 кластера  $K49$ , имеющих общие атомы и им соответствуют 892 из 1000 атомов, заполняющих элементарную ячейку (рис. 2)

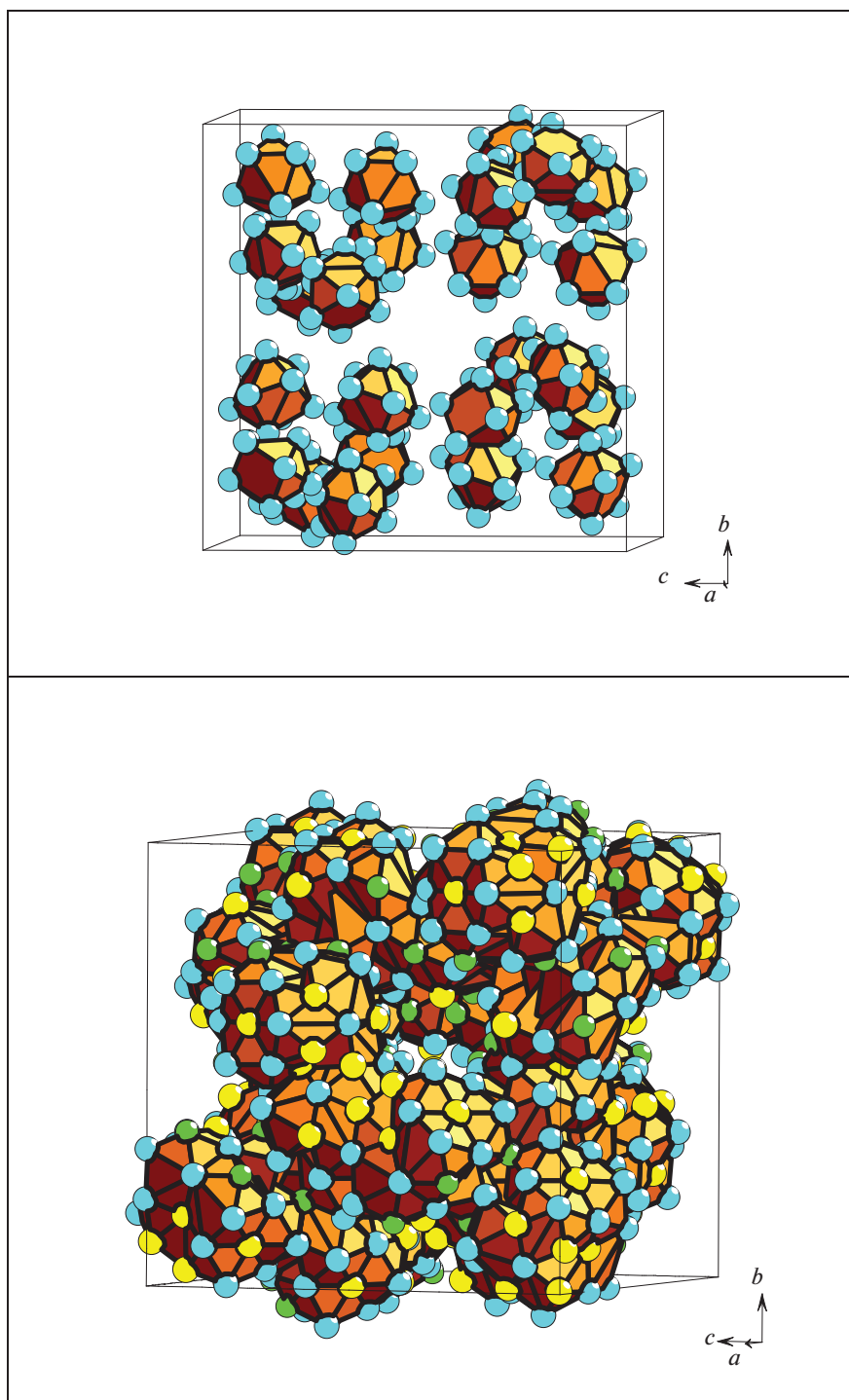
Кластер второго типа с центральным атомом  $Co$  в частной позиции  $4b$  в виде додекаэдра из 20 статистически заселенными атомами  $Al$  характеризуется второй оболочкой из 12  $M$ -атомов ( $M = Pd$  и/или  $Co$ ) и 30 атомным  $Al$ -икосододекаэдрам [7].

Третий тип полиэдрического кластера с центром в частной позиции  $4a$  состоит из 14 атомного полиэдра  $M_8Al_6$  и внешней оболочкой подобной, установленным в двух других кластерах [7].

Кроме трех типов двухслойных кластеров, в элементарной ячейке выделены 8 и 24 икосаэдра с центральными атомами, статистически занимающие  $8c$  позиции  $Pd1$   $0.74 + Al1$   $0.26$  и позиции  $24d$  атомами  $Pd2$   $0.68 + Al2$   $0.32$  [7].

Также предполагается статическое заселении позиции  $24d$  атомами  $Al3$   $0.84 + Ge3$   $0.16$  и позиции  $8c$  атомами  $Al4$   $0.89 + Ge4$   $0.11$  [7].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры  $Pd_{112}Co_{204}Al_{684}-cP1000$  (комплекс программ ToposPro [17]). Установ-



**Рис. 2.** Расположение в элементарной ячейке 24 полиэдров  $\text{Co@Al}_9$  (сверху) и связанные кластеры  $K49$  с внешней оболочкой из 39 атомов (снизу).

лен новый тип трехслойный каркас-образующего нанокластера  $K155$  и двухслойного кластера  $K55$ . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь  $\rightarrow$  слой  $\rightarrow$   $\rightarrow$  каркас.

Работа продолжает исследования [16, 18–21] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов.

### МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ *TorosPro* [17], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (фактор-графов). Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллических структур получены расчетом топологических индексов (координационных последовательностей, точечных и вершинных символов).

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы основывается на следующих принципах:

(1) Структура образуется в результате самосборки из нанокластеров-прекурсоров. При этом нанокластеры-прекурсоры образуют каркас структуры, пустоты в котором заполняются спейсерами (атомами или небольшими кластерами).

(2) Кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции.

(3) Набор нанокластеров-прекурсоров и кластеров-спейсеров включает в себя все атомы структуры.

Полученные значения координационных последовательностей атомов Al, Co, Pd приведены в табл. 3, в которой выделены значения координационных последовательностей, соответствующие атомам во второй сфере, и второй и третьей координационной сфере центральных атомов  $Co12$  и  $Al5$ , расположенных в наиболее высокосимметричных позициях 4b и 4a. Все варианты представления кристаллической структуры с 3, 4 и 5 структурными единицами приведены в табл. 4. Атомы, формирующие нанокластер  $K155(4a) = (1@14@42@98)$  приведены в табл. 5 и атомы, формирующие нанокластер  $K55(4b) = 1@12@42$  – в табл. 6.

### СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $Pd_{112}Co_{204}Al_{684}-cP1000$

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [16, 18–21]. На первом уровне самоорганизации системы определяется механизм формирования первичной цепи структуры из нанокластеров 0-уровня, сформированных на темплатной стадии химической эволюции системы, далее – механизм самосборки из первичных цепей слоя (2-ой уровень) и затем из слоя - трехмерного каркаса структуры (3-й уровень) [16, 18–21].

#### *Нанокластерный анализ структуры $Pd_{112}Co_{204}Al_{684}-cP1000$*

Пространственная группа  $Pa-3$  (но. 205) характеризуется позициями с точечной симметрией  $g = -3$  (4a, 4b), 3 (8c). Порядок группы равен 24.



**Таблица 3.** Значения координационных последовательностей атомов Al, Co, Pd. Выделены значения координационных последовательностей атомов Co12 и Al5, соответствующие атомам во второй координационной сфере, и второй и третьей координационной сфере

| Атом        | Позиции<br>Уайкоффа | Координационные последовательности |     |     |     |     |
|-------------|---------------------|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|             |                     | N1                                 | N2  | N3  | N4  | N5  |
| Pd1         | 8c                  | 12                                 | 50  | 119 | 211 | 330 |
| Pd2         | 24d                 | 12                                 | 49  | 111 | 201 | 310 |
| Pd3         | 8c                  | 13                                 | 47  | 102 | 182 | 319 |
| Pd4         | 24d                 | 13                                 | 46  | 100 | 183 | 307 |
| Pd5         | 24d                 | 11                                 | 44  | 97  | 183 | 296 |
| Pd6         | 24d                 | 12                                 | 44  | 102 | 190 | 302 |
| Co1         | 8c                  | 10                                 | 43  | 108 | 208 | 326 |
| Co6         | 24d                 | 10                                 | 43  | 90  | 180 | 293 |
| Co7         | 24d                 | 11                                 | 42  | 90  | 175 | 280 |
| Co8         | 24d                 | 12                                 | 41  | 93  | 172 | 293 |
| Co9         | 24d                 | 9                                  | 41  | 92  | 183 | 289 |
| Co10        | 24d                 | 10                                 | 41  | 91  | 173 | 278 |
| Co11        | 24d                 | 8                                  | 41  | 98  | 176 | 285 |
| <b>Co12</b> | 4b                  | <b>12 42</b>                       | 90  | 158 | 272 |     |
| Co13        | 24d                 | 9                                  | 39  | 89  | 175 | 274 |
| Co14        | 24d                 | 9                                  | 37  | 92  | 174 | 277 |
| Al3         | 24d                 | 11                                 | 42  | 98  | 180 | 295 |
| Al4         | 8c                  | 13                                 | 42  | 109 | 202 | 313 |
| <b>Al5</b>  | 4a                  | <b>14 42 98</b>                    | 156 | 296 |     |     |
| Al6         | 24d                 | 14                                 | 44  | 100 | 177 | 299 |
| Al7         | 24d                 | 13                                 | 45  | 103 | 204 | 311 |
| Al8         | 24d                 | 13                                 | 46  | 102 | 183 | 297 |
| Al9         | 24d                 | 13                                 | 45  | 112 | 202 | 320 |
| Al10        | 24d                 | 12                                 | 46  | 96  | 180 | 300 |
| Al11        | 24d                 | 13                                 | 47  | 99  | 185 | 312 |
| Al12        | 24d                 | 13                                 | 45  | 101 | 186 | 305 |
| Al13        | 24d                 | 13                                 | 47  | 104 | 193 | 316 |
| Al14        | 24d                 | 12                                 | 42  | 100 | 185 | 299 |
| Al15        | 24d                 | 13                                 | 45  | 102 | 185 | 302 |
| Al16        | 24d                 | 12                                 | 44  | 106 | 191 | 307 |
| Al17        | 24d                 | 13                                 | 46  | 97  | 178 | 306 |
| Al18        | 24d                 | 13                                 | 45  | 103 | 190 | 311 |
| Al19        | 24d                 | 13                                 | 46  | 106 | 192 | 307 |
| Al20        | 24d                 | 12                                 | 46  | 111 | 207 | 328 |
| Al21        | 24d                 | 12                                 | 45  | 100 | 185 | 295 |
| Al22        | 24d                 | 12                                 | 44  | 100 | 185 | 299 |
| Al23        | 24d                 | 12                                 | 47  | 109 | 198 | 304 |
| Al24        | 24d                 | 12                                 | 46  | 108 | 200 | 315 |
| Al25        | 24d                 | 11                                 | 41  | 98  | 176 | 291 |
| Al26        | 24d                 | 11                                 | 42  | 101 | 181 | 290 |
| Al27        | 24d                 | 12                                 | 47  | 108 | 195 | 314 |
| Al28        | 24d                 | 12                                 | 48  | 111 | 201 | 320 |
| Al29        | 24d                 | 12                                 | 49  | 107 | 192 | 306 |
| Al31        | 24d                 | 12                                 | 46  | 112 | 194 | 303 |
| Al34        | 24d                 | 12                                 | 43  | 90  | 173 | 290 |
| Al35        | 24d                 | 12                                 | 40  | 95  | 171 | 283 |

**Таблица 4.** Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 3, 4 и 5 структурными единицами. Указан центральный атом полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй и третьей скобке)

| <b>3 Структурные единицы (6 вариантов)</b>                                     |  |
|--------------------------------------------------------------------------------|--|
| 3:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Co1(2)(1@10@43)                          |  |
| 3:Al5(1)(1@14) Co12(4)(1@12@42@90@158) Co1(0)(1)                               |  |
| 3:Al5(1)(1@14) Co12(4)(1@12@42@90@158) Co1(1)(1@10)                            |  |
| 3:Co12(4)(1@12@42@90@158) Co1(0)(1) Co3(1)(1@13)                               |  |
| 3:Co12(4)(1@12@42@90@158) Co1(1)(1@10) Pd3(1)(1@13)                            |  |
| 3:Co12(3)(1@12@42@90) Co1(2)(1@10@43) Al10(1)(1@12)                            |  |
| <b>4 структурные единицы (6 вариантов)</b>                                     |  |
| 4:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(2)(1@12@42) Al18(1)(1@13) Al28(1)(1@12)              |  |
| 4:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Al7(1)(1@13) Al28(1)(1@12)               |  |
| 4:Co12(3)(1@12@42@90) Co1(2)(1@10@43) Pd3(1)(1@13) Al12(1)(1@13)               |  |
| 4:Co12(3)(1@12@42@90) Co1(2)(1@10@43) Pd3(1)(1@13) Al15(1)(1@13)               |  |
| 4:Co12(3)(1@12@42@90) Co1(2)(1@10@43) Pd3(1)(1@13) Pd6(1)(1@12)                |  |
| 4:Co12(3)(1@12@42@90) Al7(1)(1@13) Al10(1)(1@12) Al28(1)(1@12)                 |  |
| <b>5 структурных единиц (26 вариантов)</b>                                     |  |
| 5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(2)(1@12@42) Al4(1)(1@13) Al23(1)(1@12) Pd12(1)(1@9)  |  |
| 5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(2)(1@12@42) Al4(1)(1@13) Co9(1)(1@9) Pd12(0)(1)      |  |
| 5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(2)(1@12@42) Al4(1)(1@13) Co9(1)(1@9) Pd12(1)(1@9)    |  |
| 5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(2)(1@12@42) Co1(1)(1@10) Al18(1)(1@13) Al23(0)(1)    |  |
| 5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(1)(1@12) Co1(1)(1@10) Al18(1)(1@13) Al23(1)(1@12)    |  |
| 5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(2)(1@12@42) Co1(1)(1@10) Al18(1)(1@13) Al23(1)(1@12) |  |
| 5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(1)(1@12) Al4(1)(1@13) Al22(1)(1@12) Co9(1)(1@9)      |  |
| 5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(1)(1@12) Co1(1)(1@10) Al3(1)(1@11) Al18(1)(1@13)     |  |
| 5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(1)(1@12) Co1(1)(1@10) Al18(1)(1@13) Al26(1)(1@11)    |  |
| 5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(0)(1) Co1(1)(1@10) Al18(1)(1@13) Co7(1)(1@11)        |  |
| 5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(1)(1@12) Co1(1)(1@10) Al18(1)(1@13) Co7(1)(1@11)     |  |
| 5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(1)(1@12) Al3(1)(1@11) Al18(1)(1@13) Al28(1)(1@12)    |  |
| 5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(1)(1@12) Al18(1)(1@13) Al26(1)(1@11) Al28(1)(1@12)   |  |
| 5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(0)(1) Al18(1)(1@13) Al28(1)(1@12) Co7(1)(1@11)       |  |
| 5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(1)(1@12) Al18(1)(1@13) Al28(1)(1@12) Co7(1)(1@11)    |  |
| 5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Al4(1)(1@13) Al7(1)(1@13) Al19(1)(1@13)  |  |
| 5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Al4(1)(1@13) Al7(1)(1@13) Co13(1)(1@9)   |  |
| 5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Co1(1)(1@10) Al7(1)(1@13) Al19(1)(1@13)  |  |
| 5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Co1(1)(1@10) Al7(1)(1@13) Co13(1)(1@9)   |  |
| 5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Pd1(1)(1@12) Al19(1)(1@13) Al24(1)(1@12) |  |
| 5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Pd1(0)(1) Al24(1)(1@12) Co9(1)(1@9)      |  |
| 5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Pd1(1)(1@12) Al24(1)(1@12) Co9(1)(1@9)   |  |
| 5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Pd1(1)(1@12) Al28(1)(1@12) Co9(0)(1)     |  |
| 5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Pd1(0)(1) Al28(1)(1@12) Co9(1)(1@9)      |  |
| 5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Pd1(1)(1@12) Al28(1)(1@12) Co9(1)(1@9)   |  |
| 5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Al7(1)(1@13) Al19(0)(1) Al24(1)(1@12)    |  |

**Таблица 5.** Атомы, формирующие нанокластер  $K155(4a)$ . Жирным шрифтом выделены атомы Pd и Co

| $K155(4a) = (1@14@42@98)$ |                     |                     |
|---------------------------|---------------------|---------------------|
| Кластер 1@14              | 42-атомная оболочка | 98-атомная оболочка |
| 1 Al5                     | 6 Al12              | 6 Al11              |
| 6 Al10                    | 6 Al13              | 6 Al14              |
| <b>2 Pd3</b>              | 6 Al15              | 6 Al16              |
| <b>6 Pd4</b>              | 6 Al25              | 6 Al19              |
|                           | 6 Al8               | 6 Al21              |
|                           | <b>6 Pd5</b>        | 6 Al24              |
|                           | <b>6 Pd6</b>        | 6 Al27              |
|                           |                     | 6 Al29              |
|                           |                     | 6 Al31              |
|                           |                     | 6 Al6               |
|                           |                     | 6 Al7               |
|                           |                     | 6 Al9               |
|                           |                     | <b>6 Co10</b>       |
|                           |                     | <b>6 Co11</b>       |
|                           |                     | <b>6 Co13</b>       |
|                           |                     | <b>2 Pd1</b>        |
|                           |                     | <b>6 Pd2</b>        |
| (14,36,24)                | (42,108,68)         | (98,264,168)        |
| Всего 155 атомов          |                     |                     |

**Таблица 6.** Атомы, формирующие нанокластер  $K55(4b) = 1@12@42$ 

| $K55(4b) = 1@12@42$ |                        |
|---------------------|------------------------|
| Кластер 1@12        | 42-атомная оболочка    |
| <b>1 Co12</b>       | 6 Al17(6^6)(6v)        |
| 6 Al34(5^6)(6v)     | 6 Al22(6^6)(6v)        |
| 6 Al35(5^6)(6v)     | 6 Al26 (6^6)(6v)       |
| (12,30,20)          | 6 Al3 (6^6)(6v)        |
|                     | 6 Al6 (6^6)(6e)        |
|                     | <b>6 Co7 (5^6)(6f)</b> |
|                     | <b>6 Co8 (5^6)(6f)</b> |
|                     | (42,120,80)            |
| Всего 55 атомов     |                        |

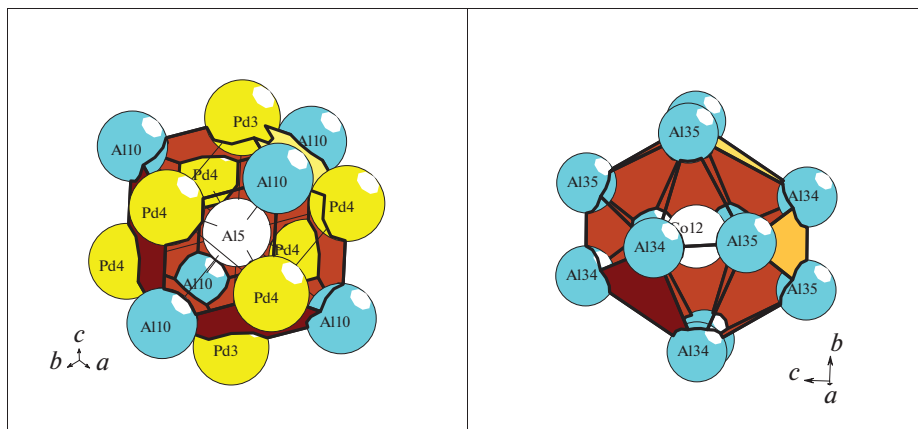


Рис. 3. Кластер-прекурсор  $\text{Al}@\text{Al}_8\text{Pd}_6$  (слева) и  $\text{Co}@\text{Al}_{12}$  (справа)

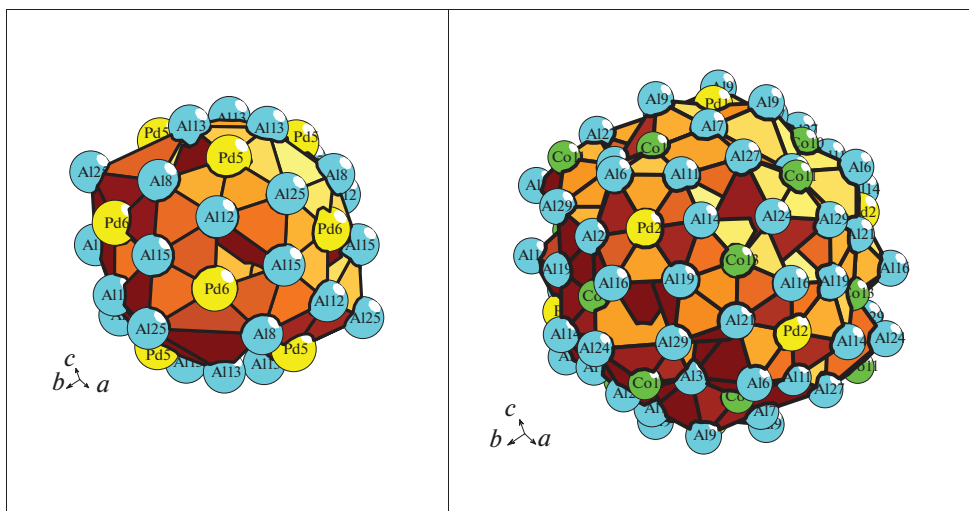


Рис. 4. Кластеры  $K57(1@14@42)$  (слева) и  $K155 = 1@14@42)98$  (справа)

В элементарной ячейке находятся 46 кристаллографически независимых атомов, из них 30 атомов Al с КЧ = 10, 11, 12, 13, и 14; 10 атомов Co с КЧ = 8, 9, 10, 11, 12, 13; и 6 атомов Pd с КЧ = 11, 12 и 13 (табл. 3).

Частные позиции 4а занимают атомы Al5 являющихся центральными атома 15-атомного полиэдра Франка-Каспера  $K15(4a) = \text{Al}@\text{Al}_8\text{Pd}_6$  и частные позиции 4b занимают атомы Co, являющихся центральными атома 13-атомного икосаэдра  $K13(4b) = \text{Co}@\text{Al}_{12}$  (рис. 3).

*Кластер-прекурсор  $K155(4a) = (1@14@42@98)$*

Кластер-прекурсор  $\text{Al}@\text{Al}_8\text{Pd}_6$  с симметрией  $\bar{3}$  является темплатом, на котором формируется вторая 42-атомная оболочка, имеющая состав  $\text{Pd}_{12}\text{Al}_{30}$  и третья 98-атом-

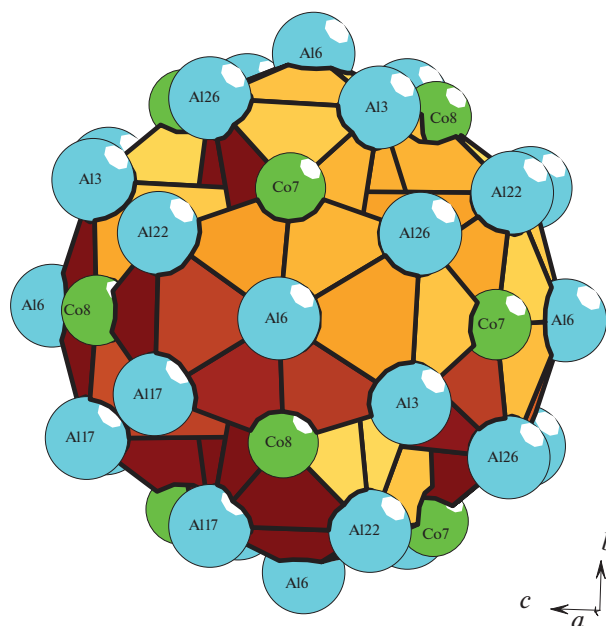


Рис. 5. Кластер  $K55(4b) = \text{Co}@_{12}\text{Co}_{12}\text{Al}_{30}$

ная оболочка, имеющая состав  $\text{@Pd}_8\text{Co}_{18}\text{Al}_{72}$  (рис. 4). Все (шесть) кристаллографически независимых атомов Pd входят в состав трех оболочек кластера.

#### *Кластер-прекурсор $K55(4b) = 1@12@42$*

Икосаэдрический кластер-прекурсор  $\text{Co}@_{12}$  с симметрией  $-3$  (рис. 4) является темплатом, на котором формируется вторая 42-атомная оболочка Маккея, имеющая состав  $\text{@Co}_{12}\text{Al}_{30}$  (рис. 5). В образовании кластера участвуют только атомы Co и Al.

Атомы Al4, Al18, Al28, Al20, Al23 являются спейсерами, заполняющие пустоты между каркас-образующими кластерами  $K155(4a)$  и  $K55(4b)$  (рис. 6).

#### *Самосборка первичных цепей $S_3^1$*

Первичная цепь формируется в результате связывания кластеров  $K155(4a) + K55(4b)$ . Расстояния между центрами кластеров  $K155(4a)$  и  $K55(4b)$  соответствуют  $a/2 = 22.412 \text{ \AA}/2$ .

#### *Самосборка слоя $S_3^2$*

Образование слоя  $S_3^2$  происходит при связывания первичных цепей  $S_3^1 + S_3^1$  (рис. 6). На этой стадии происходит локализация атомов-спейсеров Al. Центр микрослоя расположен в позиции 24d (0.25, 25, 50). В направлении оси X и Y расстояния между центрами кластеров  $K155(4a)$  и  $K55(4b)$  соответствуют  $a/2 = 22.412 \text{ \AA}/2$ .

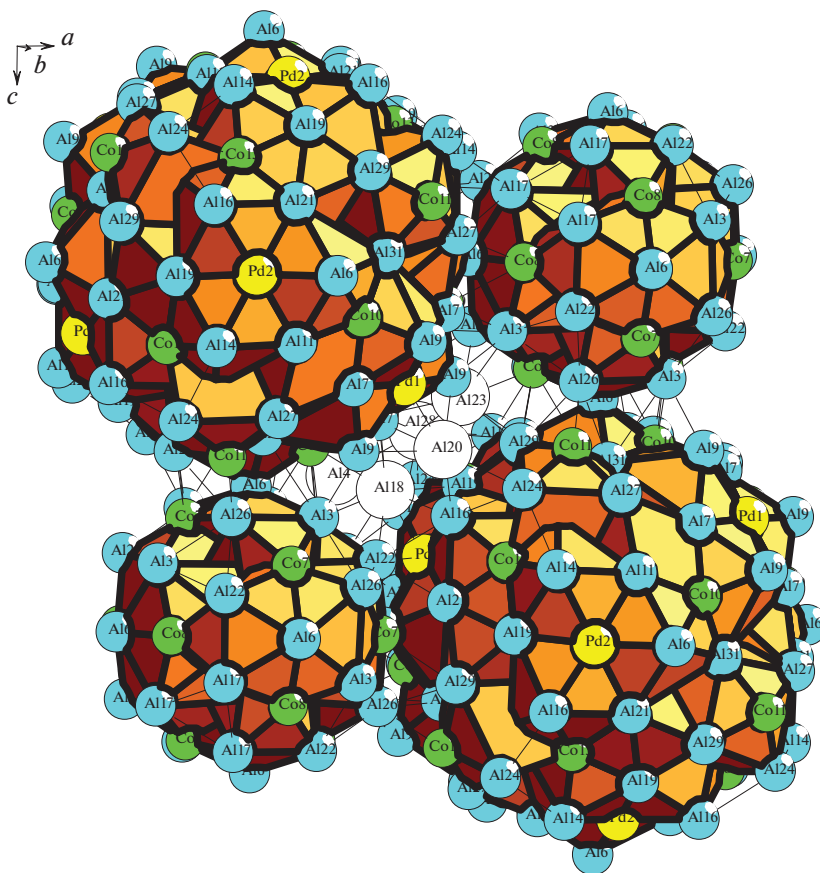


Рис. 6. Слой  $S_3^2$  из кластеров  $K155(4a)$  и  $K55(4b)$ . Al-спейсеры расположены в центральной части между кластерами.

### Самосборка каркаса $S_3^3$

Каркас структуры  $S_3^3$  формируется при связывании слоев  $S_3^2 + S_3^2$ . Расстояние между слоями  $S_3^2$  направлении оси  $Z$  соответствует  $a/2 = 22.412\text{\AA}/2$  (рис. 7).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида  $\text{Pd}_{112}\text{Co}_{204}\text{Al}_{684}-cP1000$ . Установлены 26 906 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 3 до 12. Рассмотрена самосборка кристаллической структуры из новых трехслойных  $K155 = \text{Al}@\text{Al}_6\text{Pd}_8)@\text{Pd}_{12}\text{Al}_{30}@\text{Pd}_8\text{Co}_{18}\text{Al}_{72}$  и двухслойных кластеров-прекурсоров  $K55 = \text{Co}@\text{Al}_{12}@\text{Co}_{12}\text{Al}_{30}$  с симметрией  $g = -3$ . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров  $K155$  и  $K55$  в виде: первичная цепь  $\rightarrow$  микрослой  $\rightarrow$  микрокаркас.

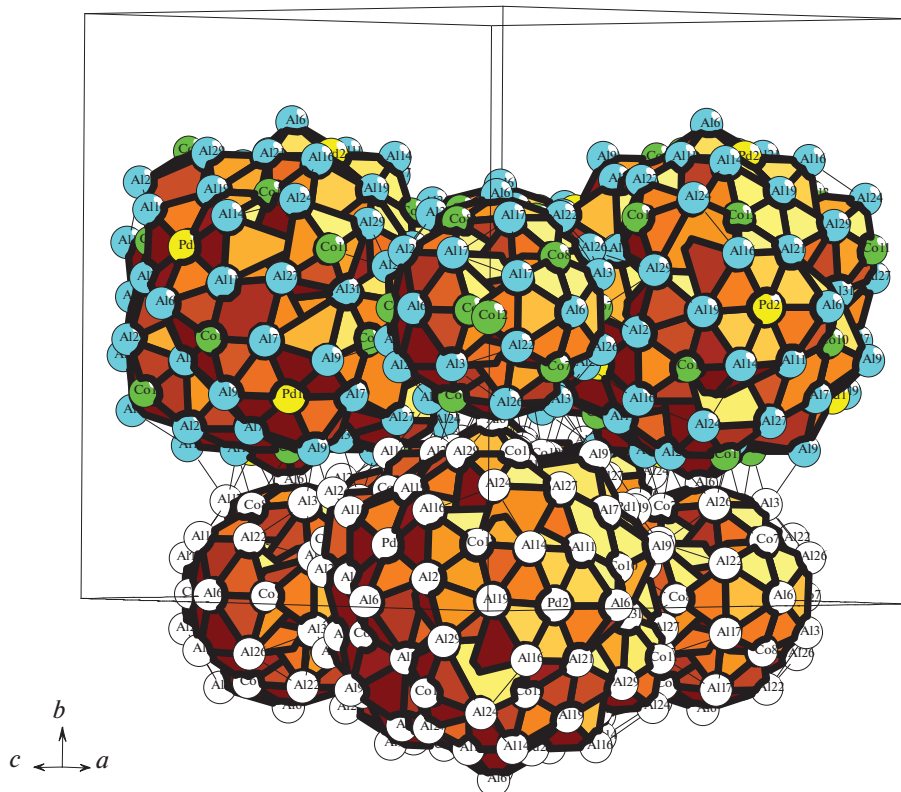


Рис. 7. Каркас  $S_3^3 = S_3^2 + S_3^2$ .

Анализ самосборки кристаллических структур выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, нанокластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ № 21-73-30019) и в рамках государственного задания ИХС РАН (тема 0081-2022-0001).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
2. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST).
3. He Wei, Zeng Weijing, Lin Guoqiang. Crystal structures of new  $R_3 \text{CoAl}_3\text{Ge}_2$  ( $R = \text{Gd} - \text{Er}$ ) quaternary compounds and magnetic properties and lattice thermal expansion of  $\text{Gd}_3 \text{CoAl}_3\text{Ge}_2$  // J. Alloys Compd. 2015 V. 627 P. 307–312.
4. Zhou Sixuan, Latturmer Susan E. Flux growth and magnetic properties of rare earth cobalt germanide,  $\text{RE}_6 \text{Co}_5 \text{Ge}_{1+x} \text{Al}_{3-x}$  ( $\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ;  $x \sim 0.8$ ) // J. Solid State Chemistry. 2016. V. 238. P. 189–194.
5. He Wei, Zeng Weijing, Yang Tonghan, Lin Guoqiang. Crystal structure of new  $R_2 \text{TAl}_4 \text{Ge}_2$  ( $R = \text{Y}, \text{Gd-Er}$ ,  $\text{T} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) quaternary compounds and magnetic properties of  $\text{Gd}_2 \text{TAl}_4 \text{Ge}_2$  // J. Alloys Compd. 2015 V. 633. P. 265–271.
6. Ghimire N.J., Cary S.K., Eley S., Wakeham N.A., Rosa P.F.S., Albrecht-Schmitt T., Lee Y., Janoschek M., Brown C.M., Civalo L., Thompson J.D., Ronning F., Bauer E.D. Physical properties of the  $\text{Ce}_2 \text{MAl}_7 \text{Ge}_4$

- heavy-fermion compounds ( $M = \text{Co, Ir, Ni, Pd}$ ) // *Physical Review, Serie 3. B – Condensed Matter*. 2016. V. 93. P. 205141-1.
7. Sugiyama K., Yubuta K., Yokoyama Y., Suzuki S., Simura R. F – AlCoPdGe alloy with three types of Pseudo-Mackay clusters // *Acta Physica Polonica A*. 2014 V. 126. P. 588–593.
  8. Doering W., Schuster H. U. Darstellung und Struktur von  $\text{NaAu}_3\text{Si}$  und  $\text{NaAu}_3\text{Ge}$ . // *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie*. 1980. V. 35. P. 1482–1483.
  9. Lin Qisheng, Corbett J.D. Interpenetrating networks of three-dimensional Penrose tiles in  $\text{CaAu}_3\text{-Ga}$ , the structurally simplest cubic approximant of an icosahedral quasicrystal // *Inorg. Chem*. 2008 V. 47. P. 3462–3464.
  10. Pham Joyce, Kreyssig Andreas, Goldman Alan I., Miller Gordon J. An icosahedral quasicrystal and its 1/0 crystalline approximant in the Ca–Au–Al system // *Inorganic Chemistry*. 2016. V. 55. P. 10425–437.
  11. Llanos J., Nesper R., von Schnering H.G.  $\text{Rb}_7\text{NaGe}_8$  und  $\text{K}_7\text{NaGe}_8$ . Zintl-Verbindungen mit  $\text{Na}(\text{Ge}_4)_2$ -Einheiten // *Angewandte Chemie (German Edition)*. 1983. V. 95. P. 1026–1027.
  12. Lin Qisheng, Corbett J.D. The 1/1 and 2/1 approximants in the Sc–Mg–Zn quasicrystal system: Tricentahedral clusters as fundamental building blocks // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 13268–273.
  13. Berthold Rico, Mihalkovic Marek, Burkhardt Ulrich, Prots Yurii, Amarsanaa Altangerel, Kreiner Guido. Crystal structure, disorder and composition of the 2/1 approximant in the Al–Mg–Zn system revisited // *Intermetallics*. 2014. V. 53. P. 67–84.
  14. Li M.R., Hovmoeller S., Sun J.L., Zou X.D., Kuo K.H. Crystal structure of the 2/1 cubic approximant  $\text{Ag}_{42}\text{In}_{42}\text{Yb}_{16}$  // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 465. P. 132–138.
  15. Pay Gomez C., Lidin S. Structure of  $\text{Ca}_{13}\text{Cd}_{76}$ ; a novel approximant to the  $\text{YbCd}_{5.7}$  and  $\text{Ca}_{15}\text{Cd}_{85}$  quasicrystals // *Angewandte Chemie (Edition international)*. 2001. V. 40. P. 4037–4039.
  16. Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новый кластер-прекурсор  $K65 = 0@3@20@42$  для самосборки кристаллической структуры  $\text{Sc}_{96}\text{Mg}_8\text{Zn}_{600}\text{-cP}704$  // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 42. № 2. С. 94–99.
  17. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.
  18. Ilyushin G.D. Theory of cluster self-organization of crystal-forming systems. Geometrical-topological modeling of nanocluster precursors with a hierarchical structure // *Struct. Chem.* 2012. V. 20. № 6. P. 975–1043.
  19. Shevchenko V.Ya., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A. From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // *Struct. Chem.*, 2019. V. 30. № 6. P. 2015–2027.
  20. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds  $K_nM_m$  ( $M = \text{Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb}$ ): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
  21. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds  $Na_kM_n$  ( $M = \text{K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb}$ ): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.



## ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{PbO}-\text{CdO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

© 2023 г. Н. С. Лозинский<sup>1, \*</sup>, Я. А. Мороз<sup>1</sup>, А. Н. Лопанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,  
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 283114 Россия

<sup>2</sup>Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
ул. Костюкова, 46, Белгород, 308012 Россия

\*e-mail: lozinsky58@mail.ru

Поступила в редакцию 24.05.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 12.12.2022 г.

Методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса изучены физико-химические процессы, протекающие в стеклах системы  $\text{PbO}-\text{CdO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  после высокотемпературного контакта с оксидами различных металлов:  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{WO}_3$ , а также электрическое сопротивление полученных стекол. Установлено, что эти свойства определяются кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами оксидов и стекла, напрямую зависящими от содержания иона  $\text{O}^{2-}$  в каждой конкретной их композиции.

**Ключевые слова:** свинцовоборосиликатные стекла, оксиды металлов, фазовый состав, кислотно-основные, окислительно-восстановительные и электрические свойства

DOI: 10.31857/S013266512260025X, EDN: NQPXDD

### ВВЕДЕНИЕ

Алюмоборосиликатные стекла обладают уникальными физико-химическим свойствам: низкими температурами плавления и вязкостями их расплавов, высокими плотностями, стойкостью к кристаллизации, необходимыми электрофизическими характеристиками, высокими коэффициентами ослабления гамма-излучения и т.д. Благодаря этому они широко используются при изготовлении оптических линз, радиозащитных экранов, фармацевтических изделий, оптических волокон, эмалей, ситаллов, припаянных и герметизирующих составов, смешанных оксидных диэлектриков и толстопленочных резисторов. Они незаменимы в производстве лазеров, носителей для центров флуоресценции в оптических устройствах, оптических усилителей и датчиков температуры, а также в технологиях иммобилизации отработанных ядерных отходов [1–6]. Анализ публикаций последних лет убедительно доказывает, что дальнейшее расширение областей практического применения алюмоборосиликатных стекол связано с получением их модифицированных производных [7–13]. Рентгеновскими и спектроскопическими методами анализа, ядерным магнитным и электронным парамагнитным резонансами и электрофизическими измерениями установлено, что добавление оксидов переходных металлов приводит к деполимеризации алюмоборосиликатного каркаса матрицы стекла, с образованием разнообразных базовых структур-

ных единиц и изменению активности иона  $O^{2-}$ . Именно изменением активности последнего объясняют химические свойства и проводимость таких стекол [14–17].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов для синтеза стекла С-2 системы  $PbO-CdO-SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$  состава: мас. %: 60  $PbO$ , 5  $CdO$ , 20  $SiO_2$ , 10  $B_2O_3$ , 5  $Al_2O_3$  (или мол. %: 32.3  $PbO$ , 4.7  $CdO$ , 39.9  $SiO_2$ , 17.2  $B_2O_3$ , 5.9  $Al_2O_3$ ) использовали оксид свинца ( $PbO$ , “х. ч.”), оксид кремния ( $SiO_2$ , “ч.”), борную кислоту ( $H_3BO_3$ , “х. ч.”), оксид кадмия ( $CdO$ , “х. ч.”) и оксид алюминия ( $Al_2O_3$ , “х. ч.”). Навески компонентов взвешивали с точностью 0.0001 г в соответствии с рассчитанным стехиометрическим соотношением, переносили в стеклянный стакан и перемешивали. Полученную шихту 5 раз просеивали через капроновое сито с размером ячейки 0.2–0.3 мм. Варку стекла проводили в алундовом тигле в печи при максимальной температуре 1350°C с изотермической выдержкой 0.5 ч. Расплав стекла выливали в холодную дистиллированную воду. Помол стекла производили на планетарной мельнице АС-3 с использованием в качестве мелющих тел халцедоновых шаров диаметром 6–10 мм. В барабаны мельницы загружали навеску стекла, дистиллированную воду и халцедоновые шары в пропорции 1 : 1 : 2, время помола составляло 3 ч. Пульпу фильтровали, промывали остаток и сушили при температуре 80–90°C в сушильном шкафу 48 ч. Для достижения однородности порошок просеивали через капроновое сито.

Плотность порошка стекла определяли пикнометрическим методом, ошибка определения 0.05%, удельную поверхность — на приборе ПСХ-2, ошибка измерения 1.5%.

Процедура подготовки образцов модифицированных стекол повторяла методику получения шихты для стекла С-2 за исключением режима термообработки, который моделировал режим вжигания резистивных рутениевых паст: цикл термообработки 1 ч, максимальная температура 850°C, выдержка 10 мин. Порошок стекла С-2 смешивали с оксидами  $CuO$ ,  $NiO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$  и  $WO_3$  (все квалификации “х. ч.”) в количествах 0.5–10.0 мас. % для исследования удельного объемного ( $\rho_v$ ) и удельного поверхностного ( $\rho_s$ ) сопротивлений спеченных стекол, и в диапазоне 0.5–60.0 мас. % для исследования химического взаимодействия.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 ( $Cu K_\alpha$ -излучение) в диапазоне  $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  со скоростью  $1^\circ/\text{мин}$ . Отнесение рефлексов на дифрактограмме было выполнено с использованием базы данных International Centre for Diffraction Data [ICDD]. Объемное удельное сопротивление спеченных стекол в интервале температур 20–300°C измеряли с помощью моста постоянного тока Р 4060 или методом вольтметра-амперметра. Регистрацию производили в режиме нагревания со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$  и охлаждения на отлитых дисках толщиной 4 мм с нанесенными на их поверхность графитовых электродов площадью  $5\text{ см}^2$ . Измерения  $\rho_s$  спеченных стекол производили по методике [18] на аналогичных образцах с использованием описанного выше оборудования в термостате при температуре 150°C, ошибка измерения 0.5%.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) спеченных стекол записывали на радиоспектрометре РЭ-1310, работающем в трехсантиметровом диапазоне. Масса образцов во всех опытах была одинаковой, а их спектры ЭПР нормированы по амплитуде стандарта — дифенилпикрилгидразила, который вместе с исследуемым объектом помещался в резонатор спектрометра. Фактор спектроскопического расщепления парамагнитных центров найден по методикам [19].

Инфракрасные спектры пропускания стекол записывали на двулучевом спектрометре UR-20 в спектральном диапазоне 2000–400  $\text{см}^{-1}$ . Предварительно высушенные над  $P_2O_5$  тонкодисперсные образцы растирали со спектрально чистым  $KBr$ , в соотно-

**Таблица 1.** Орбитальная электроотрицательность Малликена ( $\chi_M$ ) [21], коэффициент кислотности ( $K_K$ ) и коэффициент степени связности кремнекислородного каркаса ( $f_{Si}$ ) [22] стекол

| Стекло                                               | Введено модификатора, мас. % | $\chi_M, \pm 0.01$ | $K_K, \pm 0.01$ | $f_{Si}, \pm 0.01$ |
|------------------------------------------------------|------------------------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| C-2                                                  | —                            | 6.25               | 1.71            | 0.38               |
| C-2, модифицированное CuO                            | 3                            | 6.24               | 1.52            | 0.36               |
|                                                      | 5                            | 6.23               | 1.41            | 0.35               |
|                                                      | 10                           | 6.22               | 1.17            | 0.32               |
| C-2, модифицированное Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 3                            | 6.25               | 1.75            | 0.35               |
|                                                      | 5                            | 6.26               | 1.77            | 0.34               |
|                                                      | 10                           | 6.27               | 1.84            | 0.30               |

шении 1 : 100 и прессовали с помощью гидравлического пресса для получения прозрачных однородных дисков. Абсолютная погрешность измерений при 400 см<sup>-1</sup> составляет  $\pm 4$  см<sup>-1</sup>, а при 700 см<sup>-1</sup> составляет  $\pm 2$  см<sup>-1</sup>.

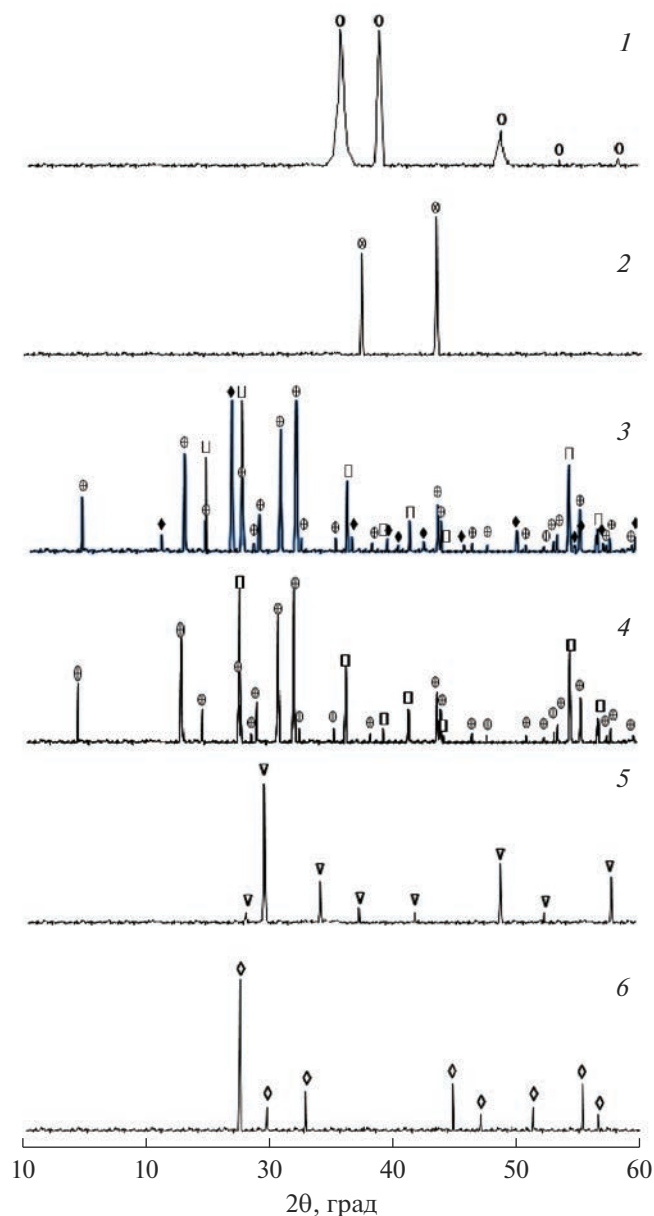
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчета кислотно-основных свойств исходного стекла системы PbO—CdO—SiO<sub>2</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и его модифицированных CuO и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> производных и исследования некоторых физико-химических свойств этих и других образцов приведены в табл. 1 и 2. Известно порядка 20 шкал для оценки кислотно-основных свойств оксидов и стекол [20]. Нами выбрано три из них — это орбитальная электроотрицательность (ОЭО) Малликена ( $\chi_M$ ) [21], коэффициент кислотности ( $K_K$ ) и коэффициент степени связности кремнекислородного каркаса ( $f_{Si}$ ) стекол [22], поскольку перечисленные шкалы наиболее часто используются, как в научных кругах, так и в технологии стекла и ситаллов. Кроме того, каждая из шкал имеет характерные преимущества: ОЭО позволяет сопоставлять кислотно-основные свойства материалов различной природы, например, оксидов и стекол; коэффициент кислотности  $K_K$  прост в расчете, поскольку определяется как отношение эквивалентов кислот к эквивалентам оснований; от степени связности кремнекислородного каркаса  $f_{Si}$  зависит состояние структурного кислорода в силикатном стекле и его активность. Таким образом, данные, приведенные в табл. 1 показывают, что введение и накопление в составе стекла оксидов основного характера (пример с CuO) снижает кислотность материала (значения  $\chi_M$  и  $K_K$  уменьшаются), тогда как введение оксида кислотного характера (пример с Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), наоборот, ее увеличивает (значения  $\chi_M$  и  $K_K$  возрастают).

Стеклообразные образцы остаются рентгеноаморфными и прозрачными, когда оксиды растворяются в стекле C-2 (табл. 2). При этом по растворимости оксиды сильно различаются: самую низкую имеют оксиды никеля, что согласуется с данными [22], и вольфрама, а самую высокую — оксид меди. Растворимости остальных оксидов занимают промежуточное значение (табл. 2). В то же время, если добавку, например Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, вводить не в образец “стекло—оксид”, а в шихту C-2 и получить стекло по режиму его варки, то оксид будет растворяться до концентрации 10 мас. %, поскольку на рентгенограммах образцов отсутствуют рефлексы отражения каких-либо кристаллических фаз. Однако при повторной термообработке, в образцах, содержащих более 3 мас. % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> протекает кристаллизация фазы со структурой пирохлора Pb<sub>1.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub> (ICDD 01-072-1492) (рис. 1). Растворимость Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в стеклах системы PbO—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучена в работе [23].

**Таблица 2.** Некоторые физико-химические свойства стекол с различным содержанием оксидов модификаторов

| №№<br>п/п | Оксид                          | Содержание<br>оксида, мас. %       | Фазовый состав                                                                        | $d$ , кг/м <sup>3</sup> ,<br>±0.007 | Внешний вид<br>и цвет образца       |   |                           |
|-----------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|---------------------------|
| 1         | CuO                            | 0.5                                | Рентгеноаморфен                                                                       | 4.141                               | Прозрачный темно-зеле-<br>ный       |   |                           |
|           |                                | 1.0                                | Рентгеноаморфен                                                                       | 3.761                               |                                     |   |                           |
|           |                                | 3.0                                | Рентгеноаморфен                                                                       | 3.839                               |                                     |   |                           |
|           |                                | 5.0                                | Рентгеноаморфен                                                                       | 4.299                               |                                     |   |                           |
|           |                                | 10.0                               | Рентгеноаморфен                                                                       | 4.137                               |                                     |   |                           |
|           |                                | 20.0                               | Рентгеноаморфен                                                                       | —                                   |                                     |   |                           |
|           |                                | 25.0                               | CuO                                                                                   | —                                   | Непрозрачный, коричневый            |   |                           |
| 2         | NiO                            | 0.5                                | Рентгеноаморфен                                                                       | 5.493                               | Прозрачный, желтый                  |   |                           |
|           |                                | 1.0                                | Рентгеноаморфен                                                                       | 5.620                               | Непрозрачный, зеленый               |   |                           |
|           |                                | 3.0                                | NiO                                                                                   | 5.142                               |                                     |   |                           |
|           |                                | 5.0                                | NiO                                                                                   | 3.575                               |                                     |   |                           |
|           |                                | 10.0                               | NiO                                                                                   | 3.380                               |                                     |   |                           |
| 3         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.5<br>5.0<br>10.0                 | PbAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                                      | —                                   | Непрозрачный, белый                 |   |                           |
| 4         | TiO <sub>2</sub>               | 0.5                                | Рентгеноаморфен                                                                       | 4.380                               | Прозрачный, желтый                  |   |                           |
|           |                                | 1.0                                | Рентгеноаморфен                                                                       | 4.628                               |                                     |   |                           |
|           |                                | 3.0                                | Рентгеноаморфен                                                                       | 4.770                               |                                     |   |                           |
|           |                                | 5.0                                | Рентгеноаморфен                                                                       | 4.573                               |                                     |   |                           |
|           |                                | 10.0                               | Рентгеноаморфен                                                                       | 4.652                               |                                     |   |                           |
|           |                                | 20.0                               | TiO <sub>2</sub> , α-кварц, PbTiO <sub>3</sub>                                        | —                                   | Непрозрачный, белый                 |   |                           |
| 5         | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0.5<br>1.0<br>3.0                  | Рентгеноаморфен                                                                       | —                                   | Прозрачный, желтый                  |   |                           |
|           |                                | 5.0<br>7.0<br>10.0<br>20.0<br>30.0 | Pb <sub>1.5</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6.5</sub>                                    | —                                   | Непрозрачный, желтый                |   |                           |
|           |                                | 40.0                               | Pb <sub>1.5</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6.5</sub> , PbNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | —                                   |                                     |   |                           |
|           |                                | 45.0<br>50.0                       | PbNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                                                      | —                                   |                                     |   |                           |
|           |                                | 55.0                               | PbNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , PbNb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>                  | —                                   |                                     |   |                           |
|           |                                | 60.0                               | PbNb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>                                                     |                                     |                                     |   |                           |
|           |                                | 6                                  | WO <sub>3</sub>                                                                       | 0.5<br>10.0<br>30.0                 | PbWO <sub>4</sub>                   | — | Непрозрачный, белый       |
|           |                                |                                    |                                                                                       | 40.0                                | PbWO <sub>4</sub> , WO <sub>3</sub> |   | Непрозрачный, желто-белый |



**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов состава стекло С-2— оксид, прокаленных при 850°С, с содержанием оксидов в исходных образцах, мас. %: 1 – 25CuO; 2 – 5NiO; 3 – TiO<sub>2</sub>; 4 – 15TiO<sub>2</sub> при повторной термообработке; 5 – 5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 6 – 15WO<sub>3</sub>, где ○ – CuO; ⊗ – NiO; □ – TiO<sub>2</sub> (рутил); ◇ – PbTiO<sub>3</sub>; ▽ – Pb<sub>1.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6.6</sub>; ⊕ – PbWO<sub>4</sub>; ◆ – α-кварц.

На рис. 2 приведены спектры ЭПР образцов, полученных в системе стекло С-2— CuO, из которых следует, что, во-первых, сигнал электронного парамагнитного резонанса несимметричный с малой аксиальной анизотропией: факторы спектроскопиче-

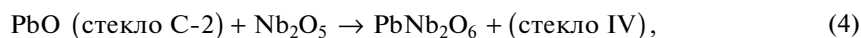
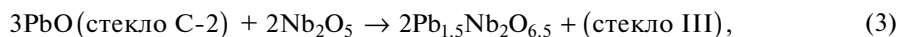
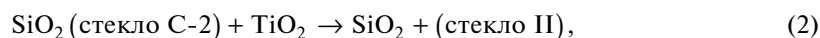
ского расщепления соответственно равны  $g_{\perp} = 2.06 \pm 0.01$  и  $g_{\parallel} = 2.34 \pm 0.01$ , а, во-вторых, их амплитуда с увеличением содержания модификатора не растет, как следовало ожидать, а, наоборот, уменьшается (рис. 2). Такие спектры ЭПР характерны для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , координированных шестью анионами-лигандами  $\text{O}^{2-}$ , расположенными в октаэдре, вытянутом вдоль главной оси (тетрагонально искаженный октаэдр группы симметрии  $D_{4h}$ ) за счет эффекта Яна–Теллера. На основании соотношения  $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$  для полученных значений g-фактора можно заключить, что основное состояние неспаренного электрона ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в стеклах —  ${}^2B_{1g}(d_{x^2-y^2} - \text{орбиталь})$ . Полученные результаты согласуются с литературными данными [19, 24–27]. Следовательно, в модифицированных образцах протекает процесс восстановления иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Поскольку, как известно, что восстановление ионов  $\text{Cu}^{2+}$  прогрессирует с увеличением основности используемого стекла [24], а в системе стекло С-2— $\text{CuO}$  модификатор приводит к ее росту (табл. 2), то этот процесс благоприятствует восстановлению иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Кроме того, зеленый цвет стекол, модифицированных  $\text{CuO}$ , традиционно объясняли совместным присутствием в них ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  [28]. Таким образом, при термообработке образцов системы стекло С-2— $\text{CuO}$  ионы  $\text{Cu}^{2+}$  восстанавливаются до  $\text{Cu}^+$  и тем интенсивней, чем больше модификатора в них вводилось. При дальнейшем увеличении содержания модификатора более 20% в системе стекло С-2— $\text{CuO}$  образцы после термообработки становятся коричневыми и не прозрачными (табл. 2).

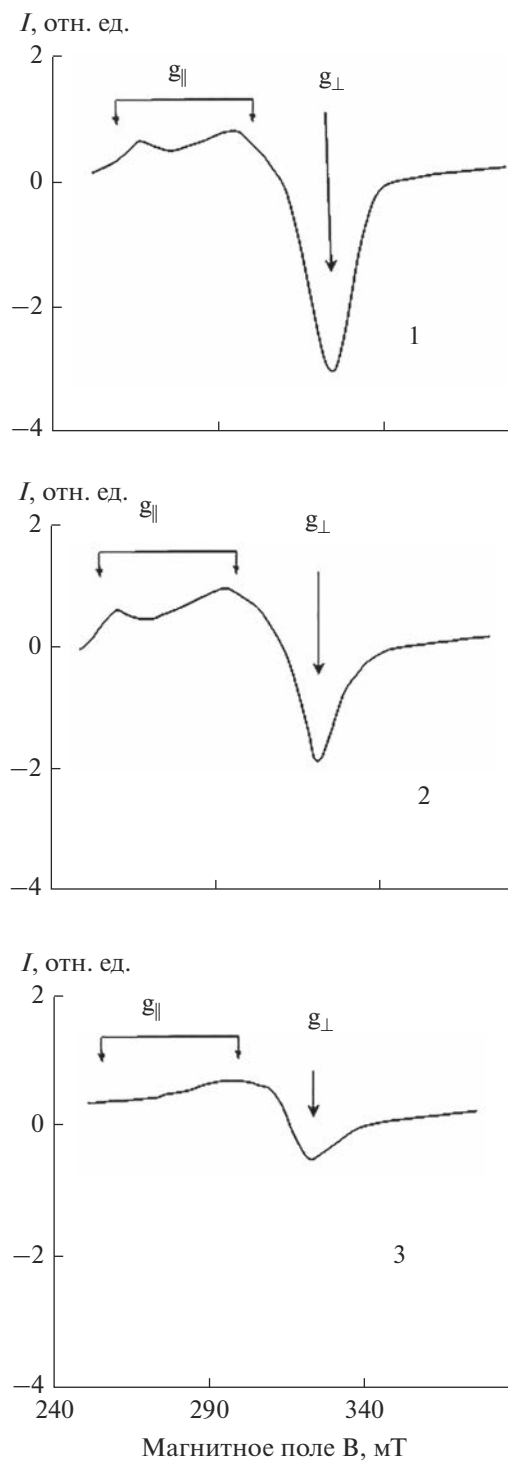
По данным РФА потеря прозрачности спеченных стекол при высокотемпературном контакте стекла С-2 с оксидами  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{WO}_3$  в соответствующих концентрационных областях их введения в исходные образцы (рис. 1, табл. 2) обусловлена появлением в их массе кристаллических фаз:  $\text{CuO}$  (ICDD 00-048-1548),  $\text{NiO}$  (ICDD 99-206-7736);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ICDD 00-046-1212) и  $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (ICDD 00-025-0428);  $\text{TiO}_2$  (ICDD 00-021-1276),  $\alpha$ -кварца (ICDD 00-037-1045) или  $\text{PbTiO}_3$  (ICDD 00-048-0105);  $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$  (ICDD 01-072-1492),  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  (ICDD 00-029-0780),  $\text{PbNb}_4\text{O}_{11}$  (ICDD 00-025-0442) и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ICDD 00-037-1468);  $\text{PbWO}_4$  (ICDD 00-019-0708) и  $\text{WO}_3$  (ICDD 99-203-8957).

При высокотемпературном контакте с оксидами кислотного характера ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{WO}_3$ ) вначале протекает процесс их растворения в стекле С-2. Дальнейшее увеличение содержания этих оксидов приводит к кристаллизации солей свинца и образованию более кислой по составу матрицы стекла за счет частичного связывания ионов  $\text{Pb}^{2+}$  [12].

Образцы стекло С-2— $\text{TiO}_2$  чувствительны к режиму термической обработки. Как следствие их фазовый состав может быть представлен фазами  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbTiO}_3$  и  $\alpha$ -кварца (рис. 1, табл. 2). Подобным образом  $\text{TiO}_2$  взаимодействует со стеклами других составов [29]. По-видимому, это связано со способностями  $\text{TiO}_2$  и  $\text{PbTiO}_3$  как взаимодействовать с  $\text{PbO}$  стекол, так и растворяться в их расплавах, а также замещать ионы  $\text{Si}^{4+}$  ионами  $\text{Ti}^{4+}$  в кремнекислородном каркасе стекла [30]. Последнее также характерно и для стекла С-2, поскольку в образцах системы стекло С-2— $\text{PbTiO}_3$  после термообработки обнаружена фаза  $\text{TiO}_2$  (рис. 1, табл. 2).

Таким образом, химическое взаимодействие, протекающее в образцах стекла С-2 после высокотемпературного контакта с оксидами, можно представить схемами (1–7):

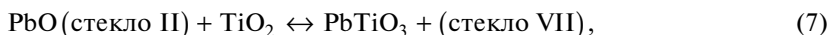




**Рис. 2.** Изменение сигнала ЭПР иона  $\text{Cu}^{2+}$  в матрице стекла С-2 от содержания модификатора в образцах системы стекло С-2– $\text{CuO}$ , мас. %: 1 – 0.5; 2 – 3.0; 3 – 10.0,  $g_{\perp} = 2.06$  и  $g_{\parallel} = 2.34$ .

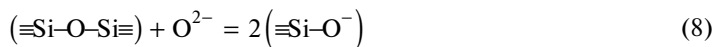


и при повторной термообработке:



где стекла I–VII отличаются друг от друга по содержанию PbO и количеству растворенного оксида, конкретного для соответствующей схемы. Можно утверждать, что рассмотренные процессы подчиняются закономерностям кислотно-основного взаимодействия, в котором более сильные кислоты (например, оксиды Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и WO<sub>3</sub>) взаимодействуют со стеклом C-2, являющимся по отношению к ним основанием, с образованием соответствующих (Pb<sub>1.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub> и PbWO<sub>4</sub>) солей (табл. 3) [13]. В табл. 3 показано изменение кислотно-основных свойств оксидов в шкалах ОЭО, изменения энергии Гиббса [31, 32] и энергии связи металл–кислород [20, 33]. Характер химического взаимодействия в системе стекло C-2 – оксид металла определяется их кислотно-основными свойствами. Информативным показателем для определения наличия такого взаимодействия может быть орбитальная электроотрицательность (ОЭО) Малликена ( $\chi_M$ ) [21]. Сопоставление параметра  $\chi_M$  стекла C-2, равного 6.25, и соответствующего оксида показывает, что если у оксида значение  $\chi_M$  меньше, чем у стекла, взаимодействие между ними не происходит. Если у оксида значение  $\chi_M$  больше, чем у стекла C-2, то они взаимодействуют. При близких и равных значениях этого параметра для стекла C-2 и оксида (например, TiO<sub>2</sub>), взаимодействие имеет более сложный характер. Оксид TiO<sub>2</sub>, характеризующийся сопоставимым со стеклом C-2 кислотно-основными свойствами, за один цикл термообработки не успевает образовать соль (PbTiO<sub>3</sub>), но ионы Ti<sup>4+</sup> вытесняют ионы Si<sup>4+</sup> из каркаса стекла с кристаллизацией  $\alpha$ -кварца [30]. Оксид Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, являясь основанием по отношению к стеклу C-2, вступает с ним во взаимодействие с образованием PbAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> несмотря на то, что Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является модификатором, предотвращающим кристаллизацию свинцовоборосиликатных стекол, что согласуется с результатами работы [34].

Наличие иона O<sup>2-</sup> в свинцовоборосиликатных стеклах является установленным фактом. При этом он выступает важным компонентом, а не предполагаемой или “случайной” единицей, связанной с дефектами стекла или расплава. Более того, это термодинамически важный компонент бинарных расплавов (стекол и кристаллических веществ) [5, 35]. Реакции конденсации или диссоциации силикат-анионов могут быть выражены следующими схемами [36]:

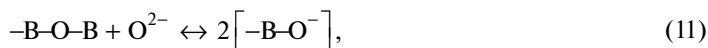


или



где **BO** представляет собой “мостиковый” кислород (Si–O–Si, т.е. кислород, связанный с двумя атомами кремния), **NBO**<sup>–</sup> представляет собой “не мостиковый” кислород (Si–O–Pb, т.е. кислород, связанный с одним атомом кремния и свинцом), и O<sup>2-</sup> представляет собой “свободный оксид” (Pb–O–Pb, т.е. кислород, не связанный с кремнием).

Взаимодействие B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кислоты) с PbO из стекла (основанием) описывают схемы 11–12 [37]:

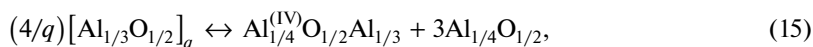
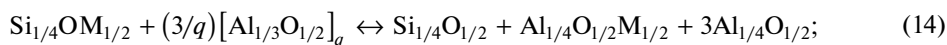




**Таблица 3.** Кислотно-основные свойства и энергия Гиббса [32, 33] и энергия связи металл–кислород в соединениях [34, 35]

| Химическая формула                                 | $\chi_M$ , эВ, $\pm 0.01$ | $-G_{298}^\circ$ , кДж/моль, $\pm 0.1$ | Энергия связи, $-U_o$ , кДж/моль, $\pm 0.1$ |
|----------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------|
| Cu <sub>2</sub> O                                  | 5.50                      | 150.5                                  | 3016.9                                      |
| CuO                                                | 6.01                      | 129.4                                  | 4008.7                                      |
| NiO                                                | 6.00                      | 211.6                                  | 4044.5                                      |
| $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 5.82                      | 1582.0                                 | 15718.2                                     |
| TiO <sub>2</sub>                                   | 6.25                      | 943.9                                  | 12106.2                                     |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                     | 6.53                      | 1764.1                                 | 206478.1                                    |
| $\alpha$ -WO <sub>3</sub>                          | 6.72                      | 763.9                                  | 12975.9                                     |
| PbWO <sub>4</sub>                                  | 6.44                      | 1021.6                                 | 91409.7                                     |
| Pb <sub>1.5</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6.5</sub> | 6.33                      | 220.2                                  | 51582.0                                     |
| PbNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                   | 6.38                      | 94.9                                   | 24075.6                                     |
| PbNb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>                  | 6.45                      | 158.2                                  | 44724.4                                     |
| PbTiO <sub>3</sub>                                 | 6.09                      | 1061.8                                 | 15751.1                                     |
| $\alpha$ -SiO <sub>2</sub>                         | 6.61                      | 856.7                                  | 15147.0                                     |
| PbAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>   | 6.20                      | 469.0                                  | 44092.0                                     |
| PbO                                                | 5.88                      | 188.2                                  | 3567.2                                      |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                      | 6.18                      | 1194.3                                 | 18254.4                                     |

Основные реакции, связанные с переходом алюминия из октаэдрической в тетраэдрическую координацию представлены на схемах 13–15 [38]:



где M – катионы двухвалентных металлов.

Поскольку механизм взаимодействия (схемы 1–7) описывается обобщенной схемой (16):



а кислотность расплава оценивается концентрацией (активностью) ионов  $\text{O}^{2-}$  (или значением ее логарифмического показателя  $pO = -\lg[\text{O}^{2-}]$ ), то выбранные оксиды являются либо донорами (например, CuO), либо акцепторами (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и WO<sub>3</sub>) ионов  $\text{O}^{2-}$ , что зависит от силы их кислотно-основных свойств (табл. 3) [13]. При этом чем больше активность ионов кислорода, тем выше основность стекла [39, с. 250–254].

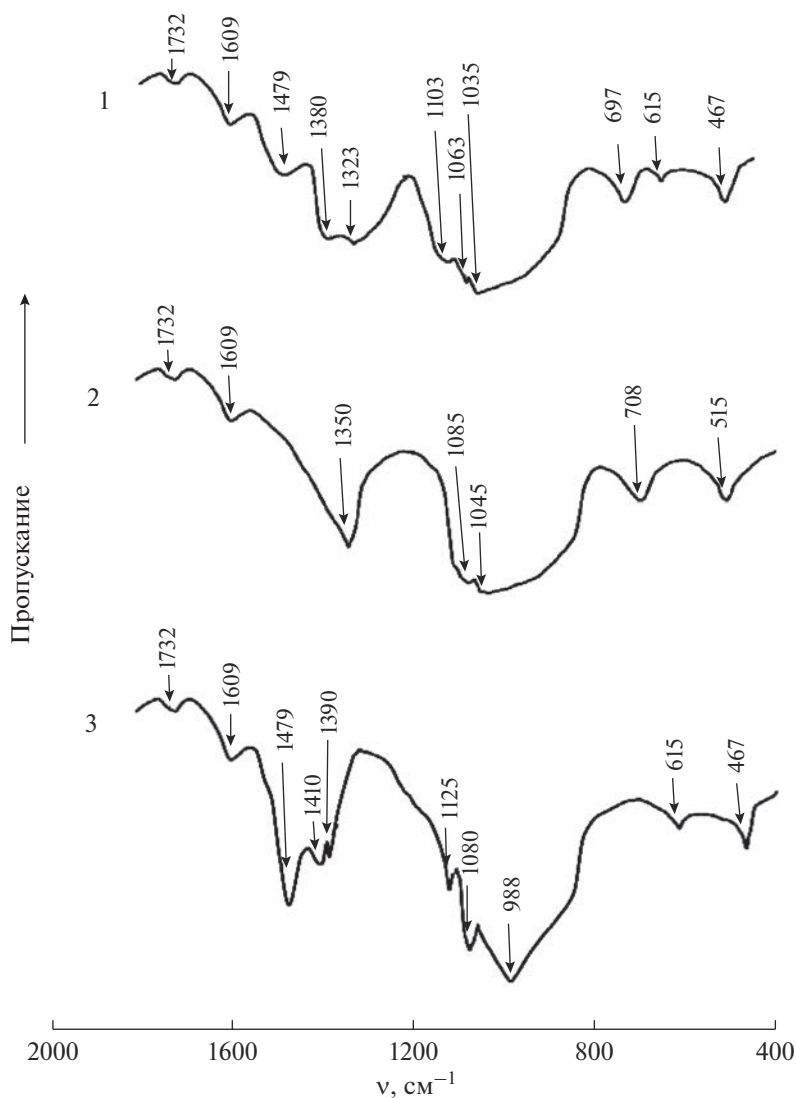
Стекло С-2 следует рассматривать как специфическое основание, вступающее в кислотно-основное взаимодействие с кислотными оксидами TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и WO<sub>3</sub> (табл. 1, 3), при которых образуются продукты, характерные для систем PbO–TiO<sub>2</sub> (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>) и в аналогичных концентрационных интервалах соответствующих диаграмм и в системах со стеклами другого состава [40–50]. Специфичность состоит в том, что стекло С-2, являясь источником PbO, частично растворяет модификаторы, изменяя свою структуру. Степень и характер таких изменений тем существеннее, чем более близки кислотности соответствующего оксида и SiO<sub>2</sub>, а также размеры иона металла оксида и Si<sup>4+</sup>.

Таблица 4. Положение полос в ИК-спектрах стекол и их отнесение

| Положение<br>полос пропуска-<br>ния, $\text{см}^{-1}$ , $\pm 4$ | Отнесение                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Ссылки<br>на литературу                      |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 400–600                                                         | Колебание Pb в $[\text{Pb}-\text{O}]$ , $\delta[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})]$ , $\nu_{\text{as}}[\text{NbO}_6]$ ; “изолиро-<br>ванные” октаэдры $[\text{AlO}_6]$ ; $\nu[\text{Al}-\text{O}-\text{Si}]$ или $\nu[\text{Al}-\text{O}-\text{Al}]$ ,<br>$\nu[\text{Si}-\text{O}]$ ; $\nu[\text{Al}-\text{O}]$ в $[\text{AlO}_6]$ ; $\nu[\text{Pb}-\text{O}]$ в $[\text{PbO}_4]$ ; $\delta[\text{O}-\text{Si}-\text{O}]/\delta[\text{Si}-$<br>$\text{O}-\text{Si}]$ ; “конденсированные” октаэдры $[\text{AlO}_6]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | [51–66]                                      |
| 567–778                                                         | $\nu[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}]$ , $\nu[\text{O}-\text{Si}(\text{Al})-\text{O}]$ , $\nu[\text{Al}-\text{O}-\text{Si}]$ , $\delta[\text{B}-\text{O}]$ в боратной<br>сети, $\nu[\text{PbO}_4]$ , $\nu[\text{AlO}_6]$ , $\nu[\text{Nb}-\text{O}]$ в $[\text{NbO}_6]$ , $\delta_{\text{as}}[\text{Si}-\text{O}-\text{Pb}]$ ,<br>$\nu[\text{Al}-\text{O}]$ , $\delta[\text{SiO}^-]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | [53, 54, 60, 64,<br>67–74]                   |
| 600–800                                                         | $\delta[\text{B}-\text{O}-\text{B}]$ ; колебания $\nu[\text{Si}-\text{O}-\text{B}]$ и $\nu[\text{Si}-\text{O}-\text{M}]$ ( $\text{M}=\text{Al}, \text{Nb}$ ),<br>$\nu(\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb})$ , $\nu[\text{Nb}-\text{O}]$ в слабо искаженных $[\text{NbO}_6]$ , нало-<br>женные друг на друга $\nu_s[\text{Si}(\text{Al})-\text{O}-\text{Si}]$ , $\nu_{\text{as}}[\text{B}-\text{O}-\text{B}]$ , $\delta[\text{B}-\text{O}]$ в<br>$[\text{BO}_3]$ , $\nu[\text{Al}-\text{O}]$ в $[\text{AlO}_4]$ , $\delta[\text{B}-\text{O}-\text{B}]$ в $[\text{BO}_3]$ ; $\nu_{\text{as}}[\text{Al}-\text{O}-\text{Al}]$ в<br>$[\text{AlO}_6]$ ; “изолированные” тетраэдры $[\text{AlO}_4]$ ; $\nu_s[\text{B}-\text{O}-\text{B}]$ в бо-<br>ратных группах; $\nu_s[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}]$ в $[\text{SiO}_4]$ , $\nu_s[\text{BO}]$ $\nu_{\text{as}}[\text{BO}]$ и<br>$\nu[\text{Si}-\text{O}-\text{Al}]$                                                                                                                                                                                                                                                                   | [25, 52, 55, 56, 58,<br>60, 67, 75–77]       |
| 700–1200                                                        | Композит из двух силикатных цепочек и боратных фаз; “кон-<br>денсированные” $[\text{AlO}_4]$ ; комбинированные колебания $\nu[\text{BO}_3]$<br>и $\nu[\text{PbO}_4]$ , $\delta[\text{B}-\text{O}-\text{B}]$ в $[\text{BO}_3]$ и $[\text{B}_3\text{O}_6]$ бороксольных кольцах;<br>$\nu_s[\text{B}-\text{O}]$ в $[\text{BO}_4]$ три- ( $\text{B}_3\text{O}_5^-$ ), тетра- ( $\text{B}_4\text{O}_{13}^{2-}$ ), пентаборатных<br>( $\text{B}_5\text{O}_{16}^-$ ) группах; $\nu[\text{Nb}-\text{O}]$ и $\nu[\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}]$ в $[\text{NbO}_6]$ ; $\nu[\text{SiO}_4]$ ;<br>$\nu[\text{Nb}=\text{O}]$ в сильно искаженных $[\text{NbO}_6]$ ; $\delta[\text{BO}_3-\text{O}-\text{BO}_4]$ ; $\nu[\text{Si}-$<br>$\text{O}^-]$ ; $\nu_s[\text{O}-\text{Si}-\text{O}]$ $\nu[\text{Pb}-\text{O}]$ с немостиковым кислородом<br>(NBO); не мостиковая $\nu_{\text{as}}[\text{Si}-\text{O}-]$ ; $\nu[\text{B}-\text{O}]$ в $[\text{BO}_4]$ ; диборатная<br>связь в цепи $[\text{B}-\text{O}-\text{B}]$ ; $\nu[\text{Si}-\text{O}-\text{R}]$ ( $\text{R}=\text{Cd}, \text{Pb}, \text{B}$ ), $\nu_{\text{as}}[\text{Si}-\text{O}]$ ,<br>$\nu[\text{Si}-\text{O}-\text{Pb}]$ | [25, 51–60, 68, 70,<br>74, 76–88]            |
| 1121–1797                                                       | $\nu_{\text{as}}[\text{B}-\text{O}]$ с немостиковыми ионами кислорода (NBO) в $[\text{BO}_3]$ в<br>мета-, пиро- ортоборатных группах, $\nu_{\text{as}}[\text{BO}_3]$ , $\text{BO}_2\text{O}$ с NBO,<br>$\nu[\text{BO}-]$ в $[\text{BO}_3]$ ; $\delta[\text{B}-\text{O}]$ и $[\text{B}-\text{O}]$ между $[\text{B}_3\text{O}_6]$ и $[\text{BO}_3]$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | [52, 56–60,<br>68–70, 72, 75, 77,<br>83, 89] |

Участие ионов  $\text{O}^{2-}$  во взаимодействиях в матрице стекла С-2 подтверждают данные инфракрасной спектроскопии. В ИК-спектре пропускания этого стекла присутствуют четыре основные области, расположенные в диапазонах,  $\text{см}^{-1}$ : 407–554, 567–778, 791–1187 и 1213–1797 с центрами,  $\text{см}^{-1}$ : 467, 615, 697, 1035, 1063, 1103, 1323, 1380, 1479, 1609 и 1732 (рис. 3, отнесение полос пропускания приведено в табл. 4) [50–89]. Полученный спектр аналогичен с приведенными в литературе спектрами свинцовоалюмоборосиликатных стекол. В сетке стекла С-2 бор присутствует как в составе групп  $\text{BO}_3$ , так и  $\text{BO}_4$ , а алюминий – только в группе  $\text{AlO}_6$  [6, 50–89].

ИК-спектры образцов модифицированного стекла С-2 проявляют характерные особенности, которые выражаются в следующем (рис. 3, табл. 4). Оксид кислотного характера  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  вызывает смещение полос с центрами,  $\text{см}^{-1}$ : 615, 1035, 1063 и 1380, в ИК-спектре исходного стекла С-2, в области с центрами,  $\text{см}^{-1}$ : 708, 1045, 1085 и 1345, появление полосы  $515 \text{ см}^{-1}$  и исчезновению полосы  $1479 \text{ см}^{-1}$ . Появление полосы с центром  $515 \text{ см}^{-1}$  обусловлено колебанием связи  $\text{Al}-\text{O}$  в  $\text{AlO}_4$  [66] в результате протекания процесса:  $\text{AlO}_6 \leftrightarrow \text{AlO}_4 + 2\text{NBO}$  [90]. Валентные колебания связи  $\text{Nb}-\text{O}$  в октаэдрах  $\text{NbO}_6$  приводят к появлению полосы с центром  $708 \text{ см}^{-1}$  [54]. Полоса с центром  $1045 \text{ см}^{-1}$  является результатом наложения колебаний связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  и  $\text{Si}-\text{O}-\text{Pb}$  [70]. Полоса с центром  $1085 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о росте степени полимеризации тетраэдров  $\text{SiO}_4$  [79]. Полоса с центром при  $1350 \text{ см}^{-1}$  отвечает колебаниям в группах  $[\text{BO}_3]$



**Рис. 3.** ИК-спектры образцов: 1 – не модифицированное стекло C-2; 2 – стекло C-2, модифицированное  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; 3 – стекло C-2, модифицированное  $\text{CuO}$ .

[64]. Исчезновение полос,  $\text{см}^{-1}$ : 615, 1063 и 1479 отражает исчезновение структурных групп  $[\text{AlO}_6]$  [79], снижение степени полимеризации  $[\text{SiO}_4]$  [79] и убыль некоторого количества групп  $[\text{BO}_4]$  в результате протекания процесса:  $[\text{BO}_4] \leftrightarrow [\text{BO}_3] + \text{NBO}$  [90].

Оксид основного характера  $\text{CuO}$  вызывает сдвиг полос с центрами,  $\text{см}^{-1}$ : 1035 – к 1080, 1063 – к 1125, 1323 – к 1390, а 1380 – к 1410, а также появление полосы с центром при 988  $\text{см}^{-1}$  и усиление интенсивности полосы с центром при 1479  $\text{см}^{-1}$ . Появление полосы 988  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о колебаниях в группах  $[\text{BO}_4]$  [64]. Полоса с центром

при  $1080\text{ см}^{-1}$  отвечает симметричным валентным колебаниям Si—O—Si с внедрением атомов бора в структуру  $\text{SiO}_2$  [66, 69]. Полосы с центрами при  $1125$  и  $1410\text{ см}^{-1}$  отражают асимметричное валентное колебание связи B—O с тетраэдрическими группами  $[\text{BO}_4]$  [12, 79] и колебания в самих группах  $[\text{BO}_4]$  [25]. Исчезновение полос с центрами при  $1035$  и  $1380\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о деполимеризации связей B—O—B [51] и исчезновении группировок  $[\text{BO}_3]$  в сети тетраэдрических структурных единиц, состоящих из боратов, таких как диборат, триборат, тетраборат и пентаборат, а также силикатных групп [68]. Усиление интенсивности полосы  $1479\text{ см}^{-1}$  указывает на накопление группировок  $[\text{BO}_4]$  [79].

Таким образом, согласно данным ИК-спектроскопии, введение оксидов основного характера вызывает накопление в стекле структур с не мостиковыми связями  $\text{NBO}$  (Si—O<sup>−</sup>) и групп  $[\text{BO}_4]$ , а оксидов кислотного характера — накопление в стекле структур с мостиковыми связями (BO) и групп  $[\text{BO}_3]$  и  $[\text{AlO}_4]$ , что согласуется с данными, имеющимися в литературе [12, 30, 47, 50–89]. Перечисленные изменения в структуре стекла протекают благодаря непосредственному участию иона  $\text{O}^{2-}$ , активность которого и предопределяет их направление.

Кроме кислотно-основных, ион  $\text{O}^{2-}$ , по-видимому, проявляет окислительно-восстановительные свойства, восстанавливая  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$  согласно схеме (17):

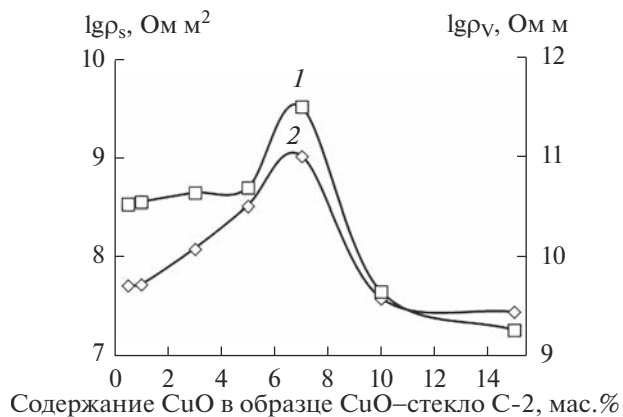


С этой точки зрения становится понятным, почему при увеличении содержания модификатора в образцах стекло C-2—CuO до термообработки растет степень восстановления меди в стеклах (рис. 3).

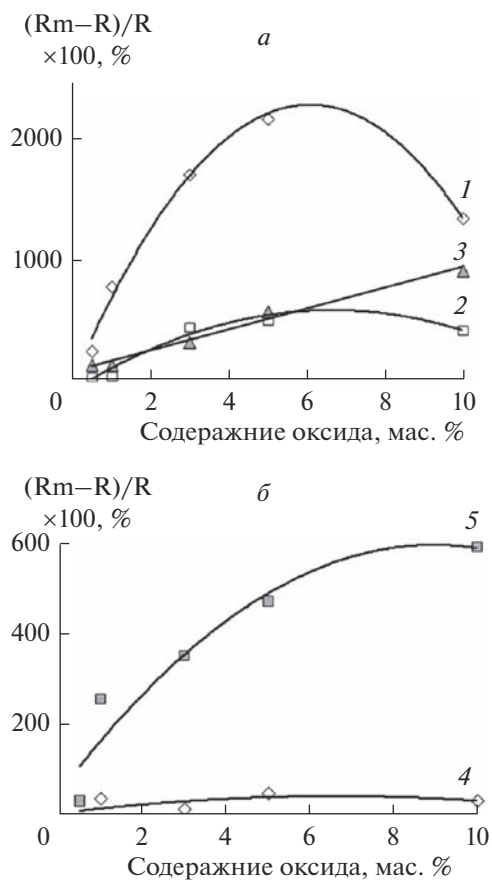
Модифицирование стекла C-2 вызывает изменение его объемного и поверхностного сопротивления ( $\rho_v$  и  $\rho_s$ ). Величина этого изменения зависит от состава и содержания добавки, но характер повторяется — повышение сопротивления при малом содержании оксидных модификаторов и дальнейшее снижение при увеличении их концентрации (рис. 4, 5). Максимум наблюдается при введении в стекло C-2 более, мас. %: 7 CuO, 5 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 5 WO<sub>3</sub>. Аналогичный характер зависимости наблюдается при модифицировании этими оксидами стекол другого состава [5, 24, 31, 91–95]. Образование анортита или  $\alpha$ -кварца, свидетельствующее о существенной перестройке кремнекислородного каркаса исходного стекла, при введении в стекло C-2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>. Тем не менее, модифицирование не так существенно отражается на изменении его сопротивления при введении Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и приводит к его линейному росту при введении TiO<sub>2</sub>. Оксид NiO монотонно увеличивает сопротивления модифицированных образцов (рис. 5) [8].

В литературе изменение электропроводности свинцовых стекол при введении в их состав CuO объясняют: изменением микроструктуры с образованием мостикового кислорода; увеличением энергии связи “модификатор—кислород”, вызванным катионом другого размера ( $\text{Cu}^{2+}$ ) из-за его способности сильнее поляризовать кислород; участием атомов меди в переносе заряда за счет движения по своим собственным вакансиям; увеличением концентрации более подвижных ионов  $\text{Cu}^+$ , наконец, электронным механизмом переноса при обмене электронами между ионами меди разной валентности [19, 28, 73], а оксидов кислотного характера — связывают с уменьшением: ширины запрещенной зоны, концентрации основных носителей заряда ( $\text{Pb}^{2+}$ ) и уплотнением структуры стекла [96].

Традиционно роль носителей тока в силикатных и боросиликатных стеклах отводилась ионам одно- и двухвалентных металлов, входящих в основной состав стекла или являющихся составной частью примесных компонентов [28, 73]. Однако позже было показано, что в этих стеклах совершенно иные носители заряда: ионы кислорода и ио-



**Рис. 4.** Удельное объемное (1) и удельное поверхностное (2) сопротивление образцов стекла С-2, модифицированного CuO.



**Рис. 5.** Относительное изменение удельных поверхностного и объемного сопротивлений стекла С-2 при модифицировании добавками: а –  $WO_3$  (1),  $Nb_2O_5$  (2),  $TiO_2$  (3); б –  $Al_2O_3$  (4),  $NiO$  (5).

ны водорода [97, 98]. При этом протонная проводимость, измеренная во влажном аргоне при 400°C, составляла  $4 \times 10^{-8}$  Ом см<sup>-1</sup>, а проводимость ионов кислорода —  $7 \times 10^{-8}$  Ом см<sup>-1</sup>. Предполагается, что оба типа носителей заряда транспортируются по одним и тем же путям проводимости с использованием кислородных дефектов в структуре стекла [15].

Вероятно, носителями тока в рассматриваемых стеклах является не только ион O<sup>2-</sup>, однако концентрационное изменение характера зависимостей  $\rho_V$  и  $\rho_S$  находится в зависимости от его активности. При этом увеличение значений  $\rho_V$  и  $\rho_S$  в области малых концентраций оксидов основного характера обуславливается затратой ионов O<sup>2-</sup> на деполимеризацию кремнекислородного каркаса с образованием структур с немостиновыми атомами кислорода. По мере накопления оксида модификатора создается избыток ионов O<sup>2-</sup> приводящий к снижению сопротивления модифицированных стекол. В стеклах, модифицированных оксидами кислотного характера активность ионов O<sup>2-</sup> изменяется аналогично, но по другой причине. В этом случае ионы O<sup>2-</sup> связываются в структуры ближнего порядка, но на определенном этапе течения этого процесса появляется их избыток (табл. 2, рис. 5) [99, 100].

Кроме того, полная идентичность характера концентрационных зависимостей  $\rho_V$  и  $\rho_S$  свидетельствуют об идентичности носителей тока, а меньшие по абсолютному значению величины  $\rho_S$  в сопоставимых точках обусловлены, по-видимому, либо повышенной концентрацией носителей тока, либо наличием более эффективных цепей проводимости, либо одновременным действием перечисленных факторов (рис. 3, 4). Дополнительное воздействие на абсолютные значения обобщенной проводимости спеченных стекол оказывает образование кристаллических фаз в их объеме [92, 100].

Сравнение характеров изменения плотности и сопротивления стекол от содержания оксидов-модификаторов указывает на их полную аналогию (табл. 2, рис. 4, 5). Поскольку изменение концентрации ионы O<sup>2-</sup> вызывает соответствующее изменение структуры модифицированных стекол, обусловленное, например, изменением координации атома бора, можно утверждать, что наличие и содержание ионов O<sup>2-</sup> и в этом случае являются основной причиной наблюдаемого изменения плотности [12].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При высокотемпературном контакте стекол системы PbO—CdO—SiO<sub>2</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с оксидами различных металлов протекают процессы, результат которых предопределяется их кислотно-основными свойствами (например,  $\chi_M$ ): оксиды основного характера с  $\chi_M$  меньше, чем у стекла C-2, равного 6.25, (CuO, NiO) выступают в роли донора, а оксиды кислотного характера с  $\chi_M$  больше, чем у стекла C-2, (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и WO<sub>3</sub>) — акцептора иона O<sup>2-</sup>. Чем сильнее различаются между собой оксиды и стекло C-2 по величине  $\chi_M$ , тем при меньшей концентрации модификатора и без повторной термообработки образуется соль свинца соответствующего оксида. В расплавах стекол с оксидами активность иона O<sup>2-</sup> снижается в ряду CuO < NiO < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < TiO<sub>2</sub> < Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < WO<sub>3</sub>. Помимо кислотно-основных ион O<sup>2-</sup>, по-видимому, проявляет окислительно-восстановительные свойства, восстанавливая Cu<sup>2+</sup> до Cu<sup>+</sup>. Эти процессы изменяют плотность и электрическое сопротивление стекла. Оксиды, у которых со стеклом кислотно-основные свойства сопоставимы, вступают в обменное взаимодействие с ионами Si<sup>4+</sup>, вытесняя их из кремнекислородного каркаса с образованием  $\alpha$ -кварца (образцы с TiO<sub>2</sub>) или анортита свинца (образцы с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При повторной термообработке в образцах с TiO<sub>2</sub> образуется PbTiO<sub>3</sub>. Плотность и сопротивления электрическому току таких спеченных стекол занимают промежуточные значения, между образцами, полученными

ми с применением оксидов кислотного и основного характера. Полученные результаты могут быть полезны при прогнозировании свойств модифицированных свинцово-боросиликатных стекол.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла / пер. с англ. Е. Ф. Медведева; под ред. А.И. Христофорова и Е. П. Головина. М.: Мир, 2006. 288 с.
2. Минько Н.И., Бессмертный В.С., Калатоzi В.В. Электрическая варка стекла: монография. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2016. 314 с.
3. Парамонова О.Л., Шардаков Н.Т. Отражательная способность оптических стекол во влажной атмосфере в среднем инфракрасном диапазоне спектра // Оптический журн. 2022. Т. 89. № 9. С. 30–35.
4. Дергин А.А., Мамонтова С.Г., Непомнящих А.И. Люминисцентные свойства стекол на основе тетрабората лития, легированных  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  // Физ. и хим. стекла. 2021. Т. 47. № 4. С. 421–427.
5. El-Damrawi G., Abd-El-Nour K., Ramadan R.M. Structural and dielectric studies on  $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{PbO}$ – $\text{SiO}_2$  glasses // Silicon. 2019. V. 11. P. 495–500.
6. Raheem M., Shareefuddin Ah.Md. EPR, optical, physical and structural studies of strontium aluminoborate glasses containing  $\text{Cu}^{2+}$  ions // SN Appl. Sci. 2019. V. 1. № 3. Article ID. 209. 10 p.
7. Kuwik M., Pisarska J., Pisarski W. Influence of oxide glass modifiers on the structural and spectroscopic properties of phosphate glasses for visible and near-infrared photonic applications // Materials. 2020. V. 13. № 21. Article ID. 4746. 20 p.
8. Bruns S., Uesbeck T., Weil D., Möncke D., van Wüllen L., Durst K., de Ligny D. Influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition on structure and mechanical properties of borosilicate glasses // Front. Mater. 2020. V. 7. Article ID. 189. 14 p.
9. Fabian M., Gergely F., Osan J., Cendak T., Kesari S., Rao R. Structural investigation of borosilicate glasses containing lanthanide ions // Sci. Rep. 2020. V. 10. Article ID. 7835. 14 p.
10. Babu K.V., Rao A.S., Kumar K.N., Rao M.V. Spectral and luminescence properties of manganese doped sodium lead alumino borosilicate glass system // J. Aircr. Spacecr. Technol. 2019. V. 3. P. 248–255.
11. Babu M.R., Babu A.M., Moorthy L.R. Structural and optical properties of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped lead borosilicate glasses for broadband laser amplification // Int. J. Appl. Eng. Res. 2018. V. 13, N 10. P. 7692–7700.
12. Singh G.P., Singh J., Kaur P., Kaur S., Arora D., Singh D.P. Covalent to ionic behaviour of cadmium doped  $\text{PbO}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  glasses // Curr. Smart Mater. 2016. V. 1. № 1. P. 77–81.
13. Lozinskii N.S., Lopanov A.N., Moroz Ya.A. Compositions, physical and chemical properties, and compatibility of lead–boron–silicate glass with ruthenium(IV) oxide compounds // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 2. P. 154–165.
14. Тюрина Н.Г., Тюрина З.Г., Свиридов С.И., Столяр С.В. Физико-химические свойства стекла в разрезе  $\text{SrO}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{SrO}$ – $\text{SiO}_2$  // Физ. и хим. стекла. 2020. Т. 46. № 3. С. 291–299.
15. Karczewski J., Miruszewski T., Bochentyn B., Kusz B. Determination of ionic conductivity in the Bi–Si–O and Pb–Si–O glasses // Mater. Sci.-Pol. 2017. V. 35. № 4. P. 681–686.
16. Nesbitt H.W., Henderson G.S., Bancroft G.M., Sawyer R., Secco R.A. Bridging oxygen speciation and free oxygen ( $\text{O}^{2-}$ ) in K-silicate glasses: Implications for spectroscopic studies and glass structure // Chem. Geol. 2017. V. 461. P. 13–22.
17. Kacem I.B., Gautron L., Coillot D., Neuville D.R. Structure and properties of lead silicate glasses and melts // Chem. Geol. 2017. V. 461. P. 104–114.
18. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла. М.: Стройиздат, 1970. 512 с.
19. Shaaban M.H. The a.c. conductivity of CuO-containing lead silicate glasses // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 1998. V. 9. P. 55–60.
20. Sirotkin R.O., Sirotkin O.S. Metallicity of chemical bonds and its role in their systematization and effect on the structure and properties of substances // Rus. J. Phys. Chem. A, Ser. B. 2020. V. 94. № 6. P. 1153–1158.
21. Годовиков А.А. Орбитальные радиусы и свойства элементов. Новосибирск: Наука. СО, 1977. 156 с.
22. Аннен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 352 с.
23. Cheng Ch.-T., Lin J.-T., Lin H.-Ch. Addition of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  on the electrical properties of buried resistors in low-temperature cofired ceramics // J. Mater. Res. 2003. V. 18. № 5. P. 1211–1218.
24. Bäck L.G., Ali Sh., Karlsson S., Wondraczek L., Jonson Bo X-ray and UV-Vis-NIR absorption spectroscopy studies of the Cu(I) and Cu(II) coordination environments in mixed alkali-lime-silicate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 3. № 6. Article ID. 100029. 7 p.

25. *Ahmed M.R., Shareefuddin M.* EPR, optical, physical and structural studies of strontium aluminoborate glasses containing  $\text{Cu}^{2+}$  ions // *SN Appl. Sci.* 2019. V. 1. Article ID. 209. 10 p.
26. *Purnima M., Edukondalu A., Kumar K.S., Rahman S.* EPR and optical absorption studies of  $\text{Cu}^{2+}$  in boro-arsenate glasses // *Materials Research.* 2017. V. 20. № 1. P. 46–52.
27. Ионный обмен в щелочесодержащих стеклах: технологии, механизмы, применения. Часть 1. Серебряные, медные и таллиевые катионы / Авторы: Никоноров Н.В., Стибнев Е.М., Сидоров А.И., Евстропьев С.К. СПб: Университет ИТМО, 2020. 103 с.
28. *Ершов О.С., Димаков И.В., Маркова Т.П., Шульц М.М.* Влияние  $\text{CuO}$  на электропроводность свинцовосиликатных стекол // *Изв. АН СССР: Неорган. материалы.* 1972. Т. 8. № 10. С. 1830–1833.
29. *Doweidar H., El-Egili K., Ramadan R., Al-Zaibani M.* Structural units distribution, phase separation and properties of  $\text{PbO}-\text{TiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2017. V. 466. № 7. P. 37–44.
30. *Cheng Ch.-T., Lin J.-T., Hung Y.-Ch.* Addition of  $\text{TiO}_2$  on the electrical properties of buried resistors in low-temperature cofired ceramics // *J. Mater. Res.* 2003. V. 18. № 9. P. 2235–2242.
31. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 392 с.
32. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* / Под ред. А.И. Тугаринова Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
33. *Макаров В.Н.* Расчет постоянных Маделунга для оценки энергии ионной связи в кристаллах оксидов с кубической, тетрагональной и ромбической сингониями // *Известия ВУЗов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки.* 2020. № 4(56). С. 119–131.
34. *Adachi K., Kuno H.* Decomposition of ruthenium oxides in lead borosilicate glass // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. № 5. P. 1055–1064.
35. *Stebbins J.F.* “Free” oxide ions in silicate melts: thermodynamic considerations and probable effects of temperature // *Chem. Geol.* 2017. V. 461. № 20. P. 2–12.
36. *Nesbitt W., Bangcroft G.M., Henderson G.S., Sawyer R., Secco R.A.* Direct and indirect evidence for free oxygen ( $\text{O}^{2-}$ ) in  $\text{MO}$ -silicate glasses and melts ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Pb}$ ) // *Am. Mineral.* 2015. V. 100. № 11–12. P. 2566–2578.
37. *Kapoor M.I., Froberg M.G.* Thermodynamic properties of the system  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  // *Can. Metall. Q.* 1973. V. 12. № 2. P. 137–146.
38. *Привень А.И.* Основы расчета концентрационно-температурно-временных зависимостей свойств оксидных стеклообразующих веществ в широкой области составов и температур. Дис. СПб., 2002. 563 с.
39. *Paul A.* Chemistry of glasses. N.Y.: Springer Science, Business Media, 2012. 294 p.
40. *Mirsaneh M., Hayden B.E., Miao S., Pokorny J., Perini S., Furman E., Lanagan M.T., Ubie R., Reaney I.M.* High throughput synthesis and characterization of the  $\text{Pb}_n\text{Nb}_2\text{O}_{5+n}$  ( $0.5 < n < 4.1$ ) system on a single chip // *Acta Mater.* 2011. V. 59. № 5. P. 2201–2209.
41. *Park H., Lee K.-S.* Reaction mechanism in the formation of PMN-PT-BT solid solution // *J. Korean Ceram. Soc.* 1994. V. 31. № 12. P. 1443–1448.
42. *Hrovat M., Maeder T., Jacq C., Hole J., Bernard J.* Subsolidus phase equilibria in the  $\text{PbO}$ -poor part of the  $\text{TiO}_2-\text{PbO}-\text{SiO}_2$  system and its application in low-temperature thick-film dielectrics // *J. Mater. Res.* 2006. V. 21. № 12. P. 3210–3214.
43. *Hrovat M., Bernik S., Hole J., Padežnik T., Kosec M.* Subsolidus phase equilibria in the  $\text{PbO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  system // *J. Mater. Sci. Lett.* 1997. V. 16. P. 2016–2018.
44. *Lecoq P.* Scintillation Detectors for Charged Particles and Photons / Fabjan, C., Schopper, H. (eds). Particle Physics Reference Library. V. 2: Detectors for Particles and Radiation. Cham: Springer. 2020. P. 45–88.
45. *Østergaard M.B., Bødker M.S., Smedskjaer M.M.* Structure dependence of Poisson’s ratio in cesium silicate and borate glasses // *Materials.* 2020. V. 13. Article ID 2837. 13 p.
46. *Guha J.P.* Reaction chemistry and subsolidus phase equilibria in lead-based relaxor systems. Part II. The ternary system  $\text{PbO}-\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  // *J. Mat. Sci.* 2001. V. 36. P. 5219–5226.
47. *Azaludin N.R.M., Sabri N.S.* Infrared spectroscopy of mixed glass former effect in borotellurite glasses: a review // *GADING J. Sci. Technol.* 2021. V. 4. № 1. P. 94–102.
48. *El-Damrawi G., Behairy A.* Structural role of cerium oxide in lead silicate glasses and glass ceramics // *J. Miner. Mater. Char. Eng.* 2018. V. 6. P. 438–447.
49. *Babu K.V., Cole S.* Spectroscopic properties of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses doped with  $\text{TiO}_2$  // *Anveshana’s Int. J. Res. Eng. Appl. Sci.* 2017. V. 2. № 11. P. 239–246.
50. *Braga V.S., Garcia F.A.C., Dias J.A., Dias S.C.L.* Phase transition in niobium pentoxide supported on silica-alumina // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. V. 92. № 3. P. 851–855.
51. *Левицкий И.А., Гайлевич С.А.* Влияние двухвалентных катионов на процессы фазового разделения в боросиликатных стеклах // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* 2003. № 3. С. 111–116.
52. *Eremyashev V.E., Korinevskaya G.G., Aysin R.R., Nesmeyanov A.N.* Spectroscopic investigation of the influence of aluminum addition on characteristic features of alkali borosilicate glasses // *Bull. South. Ural State Univ. Ser. Chem.* 2015. V. 7. № 3. P. 46–52.



53. Aleksandrov L., Milanova M., Jordanova R., Tomova R., Petrova P., Nedyalkov N. Structure and luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped glass in the system  $\text{WO}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  // J. Chem. Technol. Metall. 2021. V. 56. № 1. P. 67–74.
54. Song Q., Liu X., Zhang H., Miao Y., Deng S., Zou X., Wei Q., Zhu X., Su C., Shao J. Preparation and characterization of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{Na}_2\text{O--Nb}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$  transparent glass-ceramics // J. Ceram. Soc. Jpn. 2017. V. 125. № 9. P. 705–709.
55. Tarte P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of  $\text{AlO}_4$  tetrahedra and  $\text{AlO}_6$  octahedra // Spectrochim. Acta A Mol. Spectrosc. 1967. V. 23. № 7. P. 2127–2143.
56. Saddeek Y.B., Gaafar M.S., Bashier S.A. Structural influence of PbO by means of FTIR and acoustics on calcium aluminoborosilicate glass system // J. Non. Cryst. Solids. 2010. V. 356. P. 1089–1095.
57. Kaur N., Khanna A. Structural characterization of borotellurite and aluminoborotellurite glasses // J. Non. Cryst. Solids. 2014. V. 404. P. 116–123.
58. Das S., Madheshiy A., Gautam S.S., Gautam C.R. Fabrication and optical characterizations of lead calcium titanate borosilicate glasses // J. Non. Cryst. Solids. 2017. V. 478. P. 16–22.
59. Al-Nasrawy D.K.M. Microstructure properties of lead silicate glasses // Iraqi j. Appl. Phys. 2015. V. 13. № 28. P. 91–99.
60. Gautam C., Yadav A.K., Singh A.K. A review on infrared spectroscopy of borate glasses with effects of different additives // Ceramics. 2012. V. 2012. Article ID 428497. 17 p.
61. Hannora A.E. Synthesis of lead–borate glasses using high energy ball milling (attritor) // J. Non. Cryst. Solids. 2015. V. 429. P. 1–4.
62. King P.L., McMillan P.F., Moore, G.M. Infrared spectroscopy of silicate glasses with application to natural systems. In book: Molecules to Planets: Infrared Spectroscopy in Geochemistry, Exploration Geochemistry and Remote Sensing. Ed.: King P.L., Ramsey M.S., Swayze G.A. St. Catharines: Mineralogical Association of Canada, 2004. V. 33. Chapter 4. P. 93–133.
63. Meshram S.D., Rupnarayan R.V., Jagtap S.V., Mete V.G., Sangawar V.S. Synthesis and characterization of lead oxide nanoparticles // Int. J. Chem. Phys. Sci. 2015. V. 4. P. 83–88.
64. Abdelghany A.M. Combined DFT, deconvolution analysis for structural investigation of copper – doped lead borate glasses // The Open Spectros. J. 2012. V. 6. P. 9–14.
65. Четверикова А.Г., Каныгина О.Н., Алпысбаева Г.Ж., Юдин А.А., Сокабаева С.С. Инфракрасная спектроскопия как метод определения структурных откликов природных глин на СВЧ-воздействие // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21. № 3. С. 446–454.
66. Senvaitiene J., Smirnova J., Beganskiene A., Kareiva A. XRD and FTIR characterisation of lead oxide-based pigments and glazes // Acta Chim. Slov. 2007. V. 54. P. 185–193.
67. Дяденко М.В., Трусова Е.Е., Сидоревич А.Г. Боросиликатные стекла радиозащитного назначения // Физ. и хим. стекла. 2021. Т. 47. № 1. С. 37–49.
68. Taylor W.R. Application of infrared spectroscopy to studies of silicate glass structure: Examples from the melilite glasses and the systems  $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  // Proc. Indian Acad. Sci. (Earth Planet. Sci.). 1990. V. 99. № 1. P. 99–117.
69. Ванина Е.А., Киселева А.Н., Голубева И.А. Исследование структурообразования пористых стекол на основе натриевоборосиликатной системы // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 3; URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=6407> (дата обращения: 01.11.2021).
70. Arora M., Baccaro S., Sharma G., Singh D., Thind K.S., Singh D.P. Radiation effects on  $\text{PbO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  glasses by FTIR spectroscopy // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2009. V. 267. P. 817–820.
71. Alemi A.A., Sedghi H., Mirmohseni A.R., Golsanamlu V. Synthesis and characterization of cadmium doped lead–borate glasses // Bull. Mater. Sci. 2006. V. 29. № 1. P. 55–58.
72. Lilova V.D., Lilov E.I., Trifonova Y.N. Structural analysis of lead-borate composites containing  $\text{Pb--MoO}_4$  nanocrystals // Bulg. Chem. Commun. 2021. V. 53. № 1. P. 61–65.
73. Abou-zeid Y.M. The Effect of Copper Oxide on the structural and some physical properties of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  containing  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  glasses // Middle East j. Appl. Sci. 2012. V. 2. № 1. P. 1–7.
74. Abdel-Wahab F.A., El-Diasty F., Abdel-Baki M., Abdelmaksoud H. Variation of structure and optical material dispersion in lead borate glass containing multi valence chromium and germanium cations // Opt. Quantum Electron. 2021. V. 53. № 10. P. 564–585.
75. Silim H.A. Structure and properties of  $\text{BaO--B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--NaCl}$  glass system // Egypt. J. Sol. 2003. V. 26. № 1. P. 15–24.
76. Gautam C.R. Synthesis and optical properties of  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--K}_2\text{CO}_3\text{--CaO--MgF}_2\text{--La}_2\text{O}_3$  glasses // Bull. Mater. Sci. 2016. V. 39. № 3. P. 677–682.
77. Goma H.M., Elkattawy S.M., El-Dosokey A.H. Effect of Niobium Oxide Incorporation on Optical Properties of Sodium Bismuth Borate Glasses // Int. J. Struct. Glass Adv. Mater. Res. 2019. V. 3. P. 79–86.

78. Singh J., Singh D., Singh S.P., Mudahar G.S., Thind K.S. Optical characterization of sodium borate glasses with different glass modifiers // *Mater. Phys. Mech.* 2014. V. 19. P. 9–15.
79. Бобкова Н.М., Апанович З.В., Гайлевиц С.А. Структурные особенности кальциевоборосиликатных стекол // *Журн. прикл. спектр.* 1987. Т. 47. № 1. С. 109–113.
80. Haghjoo H., Sangsefidi F.S., Salavati-Niasari M. Synthesis and characterization of  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$  nanostructure: study of photo-catalytic behavior of reactive Red198 and reactive Orange16 dyes as pollutants // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2018. V. 29. № 10. P. 8002–8009.
81. Liu H., Hahn S.H., Ren M., Thiruvillamalai M., Gross T.M., Du J., van Duin A.C.T., Kim S.H. Searching for correlations between vibrational spectral features and structural parameters of silicate glass network // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. № 6. P. 3575–3589.
82. He F., He Z., Xie J., Li Y. IR and Raman spectra properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--B}_2\text{O}_3\text{--BaO}$  quaternary glass system // *Am. J. Anal. Chem.* 2014. V. 5. P. 1142–1150.
83. Doweidar H., El-Egili K., El-Damrawi G., Ramadan R.M. Sites distribution and properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--PbO--B}_2\text{O}_3$  glasses // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B.* 2008. V. 49. № 5. P. 271–277.
84. Волокитин О.Г. Физико-химические закономерности получения силикатных расплавов в низкотемпературной плазме и материалов на их основе. Дис.—докт. техн. наук. Томск, 2015. 285 с.
85. MacDonald S.A., Schardt C.R., Masiello D.J., Simmons J.H. Dispersion analysis of FTIR reflection measurements in silicate glasses // *J. Non. Cryst. Solids.* 2000. V. 275. P. 72–82.
86. Баграмян В.В., Саргсян А.А., Князян Н.Б., Казарян А.А., Григорян Т.В. Микроволновый синтез ортосиликата свинца // *Хим. журн. Армении.* 2021. Т. 74. № 3–4. С. 191–199.
87. Васильевич В.В., Гайшун В.Е., Коваленко Д.Л. Синтез и исследование силикатных золь–гель-покрытий для микро- и нанoeлектроники // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies.* 2014. Т. 12. № 2. С. 279–293.
88. Телеш Е.В., Достанко А.П., Гуревич О.В. Стехиометрия пленок диоксида кремния, полученных ионно-лучевым распылением // *Журн. прикл. спектр.* 2018. Т. 85. № 1. С. 76–81.
89. Azuraida A., Halimah M.K., Ishak M., Hasnimulyati L., Ahmad S.I. Gamma Ray shielding parameter of barium-boro-tellurite glass // *Chalcogenide Lett.* 2020. V. 17. № 4. P. 187–196.
90. Alderman O.L.G. The structure of vitreous binary oxides: silicate, germanate and plumbite networks. Thesis DPh. Coventry. University of Warwick, 2013. 255 p.
91. Takai Z.I., Kaundal R.S., Mustafa M.K., Asman S., Idris A., Shehu Y., Mohammad J., Idris M.G., Said M. Gamma Ray and FTIR studies in zinc doped lead borate glasses for radiation shielding application // *J. Mater. Res.* 2019. V. 22. № 1. P. 1–4.
92. Abouhaswa A.S., Rammah Y.S., Ibrahim S.E., El-Mallawany R. Optical and electrical properties of lead borate glasses // *J. Electron. Mat.* 2019. V. 48. P. 5624–5631.
93. Zhang Q., Luo J., Tang Q., Han D., Zhou Y., Du J. Nanocomposite dielectrics in  $\text{PbO--BaO--Na}_2\text{O--Nb}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$  system with high breakdown strength for high voltage capacitor applications // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2012. V. 12. P. 8832–8835.
94. Rada M., Rada S., Culea E. Structural properties of the tungsten–lead–borate glasses before and after laser irradiation // *J. Non-Crystal. Solids.* 2011. V. 357. № 10. P. 2024–2028.
95. Ataalla M., Affy A.S., Hassan M., Abdallah M., Milanova M., Aboul-Enein H.Y., Mohamed A. Tungsten-based glasses for photochromic, electrochromic, gas sensors, and related applications: A review // *J. Non-Crystal. Solids.* 2018. V. 491. № 1. P. 43–54.
96. Романенко Д.А., Михалкович Л.М., Мальцев В.Г., Гольцов Ю.И. Электрические свойства спеченных стекол тройных оксидных систем  $\text{PbO--SiO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$  ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ) // *Журн. прикл. химии.* 1981. Т. 65. № 5. С. 1017–1020.
97. Нараев В.Н., Пронкин А.А., Соколов И.А., Нараев А.В. Протонная проводимость в силикатных стеклах // *Изв. СПбГТИ (ТУ).* 2007. № 2. С. 33–37.
98. Арчегова О.Р., Ерёмкина А.Ф., Эсенов Р.С. Донорно-акцепторная проводимость в свинцово-силикатных стеклах // *Современные наукоемкие технологии.* 2016. № 7. С. 15–20.
99. El-Damrawi G., Mansour E. Electrical properties of lead borosilicate glasses // *Physica B. Condens. Matter.* 2005. V. 364. № 1. P. 190–198.
100. Lima M.M.R.A., Monteiro R.C.C., Graça M.P.F., Ferreira da Silva M.G. Structural, electrical and thermal properties of borosilicate glass–alumina composites // *J. Alloys Comp.* 2012. V. 538. P. 66–72.

## ПРОГНОЗ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ФАЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{CaO-MgO-SiO}_2$

© 2023 г. И. К. Гаркушин<sup>1</sup>, О. В. Лаврентьева<sup>1</sup>, \*, А. М. Штеренберг<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет,  
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

\*e-mail: olavolga1965@gmail.com

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 26.05.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Построено древо фаз изученной ранее системы  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ , включающее три цикла и представленные пятнадцатью симплексами, разделяющимися между собой пятнадцатью стабильными секущими. В системе отмечено образование шести двойных и четырех тройных соединений конгруэнтного и инконгруэнтного плавления. На основании древа фаз с учетом данных по элементам ограничения проведен прогноз кристаллизующихся фаз в стабильных секущих и в фазовых вторичных треугольниках. Для фигуративных точек состава, отвечающих пересечениям стабильных и нестабильных секущих, на основе термодинамических данных описано химическое взаимодействие. Показано, что тройные соединения могут быть синтезированы по нескольким реакциям.

**Ключевые слова:** трехкомпонентная система, оксиды, древо фаз, разбиение, стабильные и нестабильные секущие, тройные соединения, твердые растворы, прогноз

DOI: 10.31857/S0132665122100109, EDN: NOTQMS

### ВВЕДЕНИЕ

Тройная система  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  включает важные в прикладном отношении двухкомпонентные системы. В системе  $\text{CaO-SiO}_2$  образуется ряд двойных соединений, входящих во многие силикатные материалы – портландцементные клинкеры, огнеупоры, шлаки горной металлургии в виде минералов ранкита  $3\text{CaO-2SiO}_2$ , бредита  $\alpha\text{'-2CaO-SiO}_2$ , ларнита  $\beta\text{-2CaO-SiO}_2$ , псевдоволластонита  $\alpha\text{-CaO-SiO}_2$ , волластонита  $\beta\text{-CaO-SiO}_2$ . В системе  $\text{MgO-SiO}_2$  ортосиликат магния  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (форстерит) является основной фазой в форстеритовых огнеупорах [1, 2].

Фазовые соотношения и проекция политермы кристаллизации на треугольник составов системы  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ , а также фазовые равновесия в субсолидусной области сечения  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6$  при атмосферном давлении приведены в работах [1, 3–5]. Данные по ликвидусу тройной системы необходимы для технологии белогокаменного литья и ситаллов, технологии основных огнеупоров, металлургических шлаков [1, 2], а также для формирования биоактивного стекла с помощью микроволновой энергии [6].

Данные по системе  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  используются для термодинамического моделирования и экспериментального исследования четырехкомпонентных систем ( $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-NiO}$  [7],  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$  [8–10]), пятикомпонентных систем

( $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  [11–15]). Исследовано распределение кальция и магния между кремнием и шлаками при  $1600^\circ\text{C}$  в системе  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  [16], проведение термодинамическая оценка фазовых диаграмм и оксидных фаз [3, 17]. Вязкость смесей жидких силикатных систем на основе структурной модели оценена в работах [18–20]. Также проводится моделирование и оценка плотности смесей системы  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [21, 22]. Выполнено исследование формирования гидроксилпатита на стеклах системы  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  с добавками  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CaF}_2$  [23].

Однако, при практически полностью изученном ликвидусе системы  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ , полученном в результате многолетних исследований, не построено древо фаз. Представленная работа посвящена построению древа фаз, которое позволяет провести прогноз кристаллизующихся фаз в стабильных и секущих элементах системы. В работе проведено термодинамическое моделирование химического взаимодействия, на основе которого тройные соединения и смеси могут быть получены при различном сочетании исходных веществ.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Термические и термодинамические свойства индивидуальных веществ, двойных и тройных соединений системы  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  представлены в табл. 1 [24]. Максимальную температуру плавления имеет  $\text{MgO}$ , минимальную –  $\text{SiO}_2$ . Из двойных соединений минимальная температура плавления характерна для соединения  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , максимальная – для  $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ . Из тройных соединений при минимальной температуре плавится  $\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ . Максимальную температуру плавления имеет тройное соединение  $3\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ . Характеристики двухкомпонентных систем, ограничивающих тройную систему, приведены в табл. 2.

В тройной системе образуется четыре тройных соединения (рис. 1), из которых два –  $\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  ( $T_1$ ) и  $2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  ( $T_2$ ) – конгруэнтного типа плавления, а два соединения –  $3\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  ( $T_3$ ) и  $\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$  ( $T_4$ ) – инконгруэнтного плавления.

Методика построения древа фаз и описания основных реакций химического взаимодействия приведена в работе [8]. Древо фаз, построенное на основе данных [1], включает в качестве симплексов 15 вторичных фазовых треугольников, которые соединяются между собой пятнадцатью стабильными секущими (рис. 2). Совпадение числа стабильных секущих и числа вторичных треугольников связано с образованием в древе фаз трех циклов:  $C_2\ldots C_{11}$  (связан стабильной секущей  $T_1-T_2$ );  $C_2\ldots C_{11}\ldots C_{15}\ldots C_4$  (связан стабильными секущими  $T_1-T_2$ ,  $T_3-T_2$ ),  $C_{12}\ldots C_{15}$  (связан стабильной секущей  $T_2-T_4$ ). Линейная часть древа фаз представлена симплексами  $C_1\ldots C_3$ .

Для прогноза кристаллизующихся фаз, кроме характеристик двойных систем, рассмотрим данные по фазовым диаграммам стабильных секущих [1].

$\text{CaSiO}_3\text{-Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  – образуются ограниченные (граничные) твердые растворы (ОТР) на основе  $\text{CaSiO}_3$  и  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ;

$\text{CaMgSiO}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$  – ОТР на основе  $\text{CaMgSiO}_4$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ;

$\text{CaMgSiO}_4\text{-Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  – ОТР на основе  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ;

$\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  – ОТР на основе  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

В табл. 3 приведен прогноз кристаллизующихся фаз в стабильных и секущих элементах древа фаз. Как видно из табл. 3, на большинстве стабильных секущих и в стабильных треугольниках присутствуют граничные твердые растворы (ОТР).

В результате нанесения нестабильных секущих (рис. 1) получен ряд пересечений со стабильными секущими. Для смесей, отвечающих пересечениям, опишем химическое взаимодействие с учетом термодинамических данных табл. 1. Стабильным секущим отвечает несколько нестабильных секущих, что видно из рис. 1 и табл. 3. Поэтому

**Таблица 1.** Характеристика исходных веществ и соединений

| Вещество                                                                                            | Температура плавления, °C | Энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль | Энергия Гиббса $\Delta_f G_{298}^\circ$ , кДж/моль |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| CaO                                                                                                 | 2627 ± 30                 | −635.089 ± 0.962                                          | −603.475                                           |
| MgO                                                                                                 | 2825 ± 25                 | −601.491 ± 0.292                                          | −569.254                                           |
| SiO <sub>2</sub>                                                                                    | 1728                      | −910.940 ± 1.422                                          | −856.669                                           |
| 3CaO·SiO <sub>2</sub> (D <sub>1</sub> )<br>(Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> )                      | 2070 ± 20                 | −2930.473 ± 2.928                                         | −2785.104                                          |
| 2CaO·SiO <sub>2</sub> (D <sub>2</sub> )<br>(Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )                      | 2130 ± 20                 | −2316.680 ± 4.184                                         | −2200.018                                          |
| 3CaO·2SiO <sub>2</sub> (D <sub>3</sub> )<br>(Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )       | 1464 ± 5                  | −3956.306 ± 4.184                                         | −3756.729                                          |
| CaO·SiO <sub>2</sub> (D <sub>4</sub> )<br>(CaSiO <sub>3</sub> )                                     | 1544 ± 5                  | −1635.232 ± 1.673                                         | −1549.598                                          |
| MgO·SiO <sub>2</sub> (D <sub>5</sub> )<br>(MgSiO <sub>3</sub> )                                     | 1560 ± 5                  | −1548.916 ± 1.673                                         | −1462.098                                          |
| 2MgO·SiO <sub>2</sub> (D <sub>6</sub> )<br>(Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )                      | 1877 ± 10                 | −2171.914 ± 2.092                                         | −2052.929                                          |
| CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub> (T <sub>1</sub> )<br>(CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )                | 1392 ± 2                  | −3202.684 ± 4.184                                         | −3028.534                                          |
| 2CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub> (T <sub>2</sub> )<br>(Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) | 1454 ± 5                  | −3877.145 ± 3.430                                         | −3679.786                                          |
| 3CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub> (T <sub>3</sub> )<br>(Ca <sub>3</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) | 1575 ± 5                  | −4567.421 ± 1.757                                         | −4340.197                                          |
| CaO·MgO·SiO <sub>2</sub> (T <sub>4</sub> )<br>(CaMgSiO <sub>4</sub> )                               | 1490                      | −2263.041 ± 0.292                                         | −2145.454 ± 3.054                                  |

**Таблица 2.** Данные по точкам неинвариантных равновесий в двухкомпонентных системах [1]

| Система                                                 | Характер точки | Содержание компонентов, мас. % |                  |      | Температура плавления, °C |
|---------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------|------------------|------|---------------------------|
|                                                         |                | CaO                            | SiO <sub>2</sub> | MgO  |                           |
| CaO—SiO <sub>2</sub>                                    | Эвтектика      | 69.5                           | 30.5             | —    | 2050                      |
|                                                         | Дистектика     | 65.0                           | 35.0             | —    | 2130                      |
|                                                         | Перитектика    | 73.6                           | 26.4             | —    | 2079                      |
|                                                         | Перитектика    | 58.2                           | 41.8             | —    | 1464                      |
|                                                         | Эвтектика      | 54.5                           | 45.5             | —    | 1455                      |
|                                                         | Дистектика     | 48.2                           | 51.8             | —    | 1544                      |
|                                                         | Эвтектика      | 37.0                           | 63.0             | —    | 1435                      |
|                                                         | Монотектика    | 0.6                            | 99.4             | —    | 1698                      |
| MgO—SiO <sub>2</sub>                                    | Эвтектика      | —                              | 37.0             | 63.0 | 1850                      |
|                                                         | Дистектика     | —                              | 42.9             | 57.1 | 1890                      |
|                                                         | Перитектика    | —                              | 62.5             | 37.5 | 1557                      |
|                                                         | Эвтектика      | —                              | 65.0             | 35.0 | 1543                      |
|                                                         | Монотектика    | —                              | 99.2             | 0.8  | 1695                      |
| CaO—MgO OTP CaO (17 мас. %) +<br>+ OTP MgO (7.8 мас. %) | Эвтектика      | 67.0                           | —                | 33.0 | 2370                      |

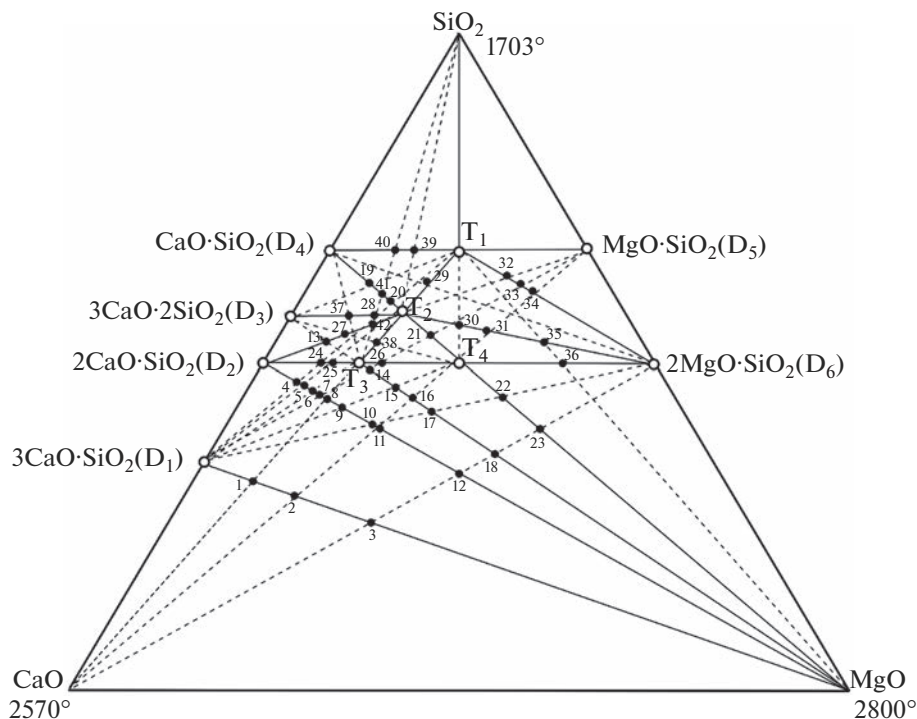


Рис. 1. Фазовый комплекс системы (составы — в молярных концентрациях эквивалентов; ○ — тройные соединения конгруэнтного плавления ( $T_1, T_2$ ); ● — тройные соединения инконгруэнтного плавления ( $T_3, T_4$ )).

тройные соединения можно получить по следующим реакциям в случае термодинамического подтверждения (табл. 4):  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  — 19, 20, 47, 48, 49;  $\text{CaMgSiO}_4$  — 50, 51, 53;  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  — 54, 55;  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  — 18, 21, 52, 58.

Анализ табл. 4 показывает, что не только тройные соединения, но и смеси одинаковых веществ можно получить из различного сочетания исходных веществ. Например,  $\text{MgO}$  и  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  получается, согласно расчета, из смесей, приведенных в реакциях 1, 2, 3, 7, 8, 10, 22. Соединения  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{MgO}$  получаются по реакциям 4, 5, 9, 23, 26, 27, 30. Аналогично можно проследить получение одинаковых смесей и для других реакций из табл. 4. Некоторые реакции (11, 19, 20, 21, 23, 43, 47, 49, 51, 52, 54, 55) приведены ранее в работе [1].  $\Delta_r H_{298}^\circ$  и  $\Delta_r G_{298}^\circ$  для них рассчитаны. Практически многие реакции имеют  $\Delta_r G_{298}^\circ < 0$ , что подтверждают данные табл. 4.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый комплекс системы (рис. 1) и древо фаз (рис. 2) позволили провести прогноз кристаллизующихся фаз в стабильных секущих и вторичных стабильных треугольниках с учетом данных по бинарным системам и тройным соединениям. Для смесей, отвечающих точкам пересечения стабильных и нестабильных секущих, приведены уравнения возможных реакций и выполнен термодинамический расчет для стандартных условий (табл. 4).

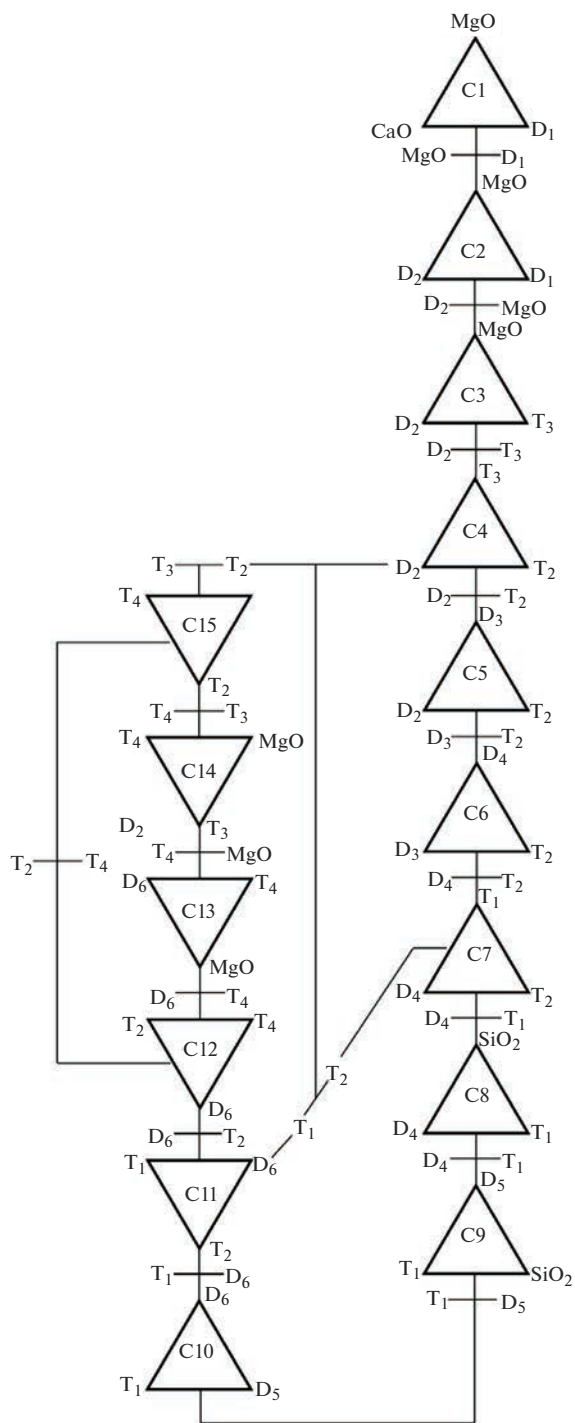


Рис. 2. Древо фаз системы CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>.

Таблица 3. Прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах древа фаз

| Элемент древа фаз                                                                                                    | Прогноз кристаллизующихся фаз                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Секущие элементы                                                                                                     |                                                                            |
| $\text{MgO}-3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{MgO}-\text{D}_1)$                                                     | $\text{OTP}(\text{MgO}) + \text{D}_1$                                      |
| $\text{MgO}-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{MgO}-\text{D}_2)$                                                     | $\text{OTP}(\text{MgO}) + \text{D}_2$                                      |
| $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2(\text{D}_2-\text{T}_3)$                  | $\text{D}_2 + \text{OTP}(\text{T}_3)$                                      |
| $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2(\text{D}_2-\text{T}_2)$                  | $\text{D}_2 + \text{T}_2$                                                  |
| $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2-2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2(\text{D}_3-\text{T}_2)$                | $\text{D}_3 + \text{T}_2$                                                  |
| $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2(\text{D}_4-\text{T}_2)$                   | $\text{OTP}(\text{D}_4) + \text{T}_2$                                      |
| $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2(\text{D}_4-\text{T}_1)$                    | $\text{OTP}(\text{D}_4) + \text{T}_1$                                      |
| $\text{SiO}_2-\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2(\text{SiO}_2-\text{T}_1)$                                 | $\text{SiO}_2 + \text{OTP}(\text{T}_1)$                                    |
| $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2-\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2(\text{D}_5-\text{T}_1)$                    | $\text{OTP}(\text{D}_5) + \text{OTP}(\text{T}_1)$                          |
| $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2-\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2(\text{D}_6-\text{T}_1)$                   | $\text{OTP}(\text{D}_6) + \text{OTP}(\text{T}_1)$                          |
| $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2-2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2(\text{T}_1-\text{T}_2)$    | $\text{OTP}(\text{T}_1) + \text{T}_2$                                      |
| $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2-2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2(\text{D}_6-\text{T}_2)$                  | $\text{OTP}(\text{D}_6) + \text{T}_2$                                      |
| $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2-\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2(\text{D}_6-\text{T}_4)$                     | $\text{OTP}(\text{D}_6) + \text{OTP}(\text{T}_4)$                          |
| $\text{MgO}-\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2(\text{MgO}-\text{T}_4)$                                     | $\text{OTP}(\text{MgO}) + \text{OTP}(\text{T}_4)$                          |
| $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2-\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2(\text{T}_3-\text{T}_4)$    | $\text{OTP}(\text{T}_3) + \text{OTP}(\text{T}_4)$                          |
| $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2-\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2(\text{T}_2-\text{T}_4)$    | $\text{T}_2 + \text{OTP}(\text{T}_4)$                                      |
| $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2-2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2(\text{T}_3-\text{T}_4)$ | $\text{OTP}(\text{T}_3) + \text{OTP}(\text{T}_4)$                          |
| Стабильные треугольники                                                                                              |                                                                            |
| $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{D}_1$                                                                                   | $\text{OTP}(\text{MgO}) + \text{OTP}(\text{CaO}) + \text{D}_1$             |
| $\text{MgO}-\text{D}_1-\text{D}_2$                                                                                   | $\text{OTP}(\text{MgO}) + \text{D}_1 + \text{D}_2$                         |
| $\text{MgO}-\text{D}_2-\text{D}_3$                                                                                   | $\text{OTP}(\text{MgO}) + \text{D}_2 + \text{D}_3$                         |
| $\text{D}_2-\text{T}_2-\text{T}_3$                                                                                   | $\text{D}_2 + \text{T}_2 + \text{OTP}(\text{T}_3)$                         |
| $\text{D}_2-\text{D}_3-\text{T}_2$                                                                                   | $\text{D}_2 + \text{D}_3 + \text{T}_2$                                     |
| $\text{D}_3-\text{D}_4-\text{T}_2$                                                                                   | $\text{D}_3 + \text{D}_4 + \text{T}_2$                                     |
| $\text{D}_4-\text{T}_1-\text{T}_2$                                                                                   | $\text{OTP}(\text{D}_4) + \text{T}_1 + \text{T}_2$                         |
| $\text{D}_4-\text{T}_1-\text{SiO}_2$                                                                                 | $\text{OTP}(\text{D}_4) + \text{T}_1 + \text{SiO}_2$                       |
| $\text{D}_5-\text{T}_1-\text{SiO}_2$                                                                                 | $\text{OTP}(\text{D}_5) + \text{T}_1 + \text{SiO}_2$                       |
| $\text{D}_5-\text{D}_6-\text{T}_1$                                                                                   | $\text{OTP}(\text{D}_5) + \text{OTP}(\text{D}_6) + \text{OTP}(\text{T}_1)$ |
| $\text{D}_6-\text{T}_1-\text{T}_2$                                                                                   | $\text{OTP}(\text{D}_6) + \text{T}_1 + \text{T}_2$                         |
| $\text{D}_6-\text{T}_2-\text{T}_4$                                                                                   | $\text{OTP}(\text{D}_6) + \text{T}_2 + \text{OTP}(\text{T}_4)$             |
| $\text{D}_6-\text{MgO}-\text{T}_4$                                                                                   | $\text{OTP}(\text{D}_6) + \text{OTP}(\text{MgO}) + \text{OTP}(\text{T}_4)$ |
| $\text{T}_3-\text{T}_4-\text{MgO}$                                                                                   | $\text{OTP}(\text{T}_3) + \text{OTP}(\text{T}_4) + \text{OTP}(\text{Mg})$  |
| $\text{T}_2-\text{T}_3-\text{T}_4$                                                                                   | $\text{T}_2 + \text{OTP}(\text{T}_3) + \text{OTP}(\text{T}_4)$             |

Из рис. 1 видно, что стабильные секущие имеют пересечения с несколькими нестабильными секущими:  $\text{MgO}-\text{D}_1$  (на рисунке – точки эквивалентности 1, 2, 3);  $\text{MgO}-\text{D}_2$  (4...12);  $\text{D}_2-\text{T}_3$  (24, 25);  $\text{D}_2-\text{T}_2$  (13, 27, 42);  $\text{D}_3-\text{T}_2$  (19, 20, 41);  $\text{D}_6-\text{T}_1$  (32...34);  $\text{T}_1-\text{T}_2$  (29);  $\text{D}_6-\text{T}_2$  (30, 31, 35);  $\text{D}_6-\text{T}_4$  (36);  $\text{MgO}-\text{T}_4$  (22, 23);  $\text{T}_3-\text{T}_4$  (26);  $\text{T}_2-\text{T}_4$  (21);  $\text{T}_2-\text{T}_3$  (27, 38);  $\text{D}_4-\text{T}_1$  (39, 40). Для стабильных секущих  $\text{SiO}_2-\text{T}_1$ ,  $\text{D}_5-\text{T}_1$  подобные пересечения отсутствуют. Максимальное число пересечений – девять – отмечается для стабильной се-



Таблица 4. Уравнения реакций, тепловые эффекты и энергия Гиббса

| №  | Уравнение реакции (точка на рис. 1)                                                                                                | Тепловой эффект<br>реакций<br>( $-\Delta_r H_{298}^\circ$ ), кДж | Энергия Гиббса<br>реакций<br>( $-\Delta_r G_{298}^\circ$ ), кДж |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1  | $3\text{CaO} + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = \text{MgO} + 2\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ (1)                                     | −9.830                                                           | −11.160                                                         |
| 2  | $5\text{CaO} + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{MgO} + 2\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ (1)                                              | 84.008                                                           | 93.553                                                          |
| 3  | $4\text{CaO} + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 = \text{MgO} + 2\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ (1)                                     | 44.936                                                           | 45.777                                                          |
| 4  | $\text{CaO} + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = \text{MgO} + 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (8)                                      | 32.341                                                           | 25.618                                                          |
| 5  | $2\text{CaO} + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 = \text{MgO} + 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (8)                                     | 87.588                                                           | 82.554                                                          |
| 6  | $3\text{CaO} + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{MgO} + 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (8)                                              | 126.9                                                            | 130.331                                                         |
| 7  | $3\text{CaO} + \text{MgSiO}_3 = \text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{MgO}$ (2)                                                          | 77.781                                                           | 81.835                                                          |
| 8  | $2\text{CaO} + \text{CaMgSiO}_4 = \text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{MgO}$ (2)                                                        | −1.255                                                           | −1.554                                                          |
| 9  | $2\text{CaO} + \text{MgSiO}_3 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$ (11)                                                         | 99.077                                                           | 100.224                                                         |
| 10 | $2\text{CaO} + \text{CaMgSiO}_3 = \text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{MgO}$ (2)                                                        | 1.255                                                            | −1.954                                                          |
| 11 | $\text{CaO} + \text{MgSiO}_3 = \text{CaMgSiO}_4$ (14)                                                                              | 79.036                                                           | 79.881                                                          |
| 12 | $3\text{CaO} + 2\text{MgSiO}_3 = \text{MgO} + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (16)                                             | 165.813                                                          | 174.83                                                          |
| 13 | $\text{CaO} + 2\text{CaMgSiO}_4 = \text{MgO} + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (16)                                            | 7.741                                                            | 15.068                                                          |
| 14 | $2\text{CaMgSiO}_4 + \text{MgSiO}_3 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (31)                           | −25.939                                                          | −20.291                                                         |
| 15 | $\text{CaMgSiO}_4 + 2\text{MgSiO}_3 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_6$ (34)                           | 13.725                                                           | 11.813                                                          |
| 16 | $2\text{CaO} + 3\text{MgSiO}_3 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (31)                                | 132.159                                                          | 139.471                                                         |
| 17 | $3\text{CaO} + 3\text{MgSiO}_3 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (16)                                | 187.320                                                          | 196.407                                                         |
| 18 | $\text{CaO} + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (T <sub>2</sub> )                                    | 39.372                                                           | 47.777                                                          |
| 19 | $2\text{CaO} + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (T <sub>3</sub> )                                   | 94.559                                                           | 104.713                                                         |
| 20 | $\text{CaO} + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 = \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (T <sub>3</sub> )                           | 55.187                                                           | 56.939                                                          |
| 21 | $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = 2\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (T <sub>2</sub> )           | 15.815                                                           | 9.159                                                           |
| 22 | $3\text{CaO} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 2\text{MgO}$ (3)                                                | 56.271                                                           | 60.258                                                          |
| 23 | $2\text{CaO} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MgO}$ (12)                                               | 77.570                                                           | 78.647                                                          |
| 24 | $3\text{CaO} + 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 + 3\text{MgO}$ (18)                                   | 122.799                                                          | 132.950                                                         |
| 25 | $\text{CaO} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \text{CaMgSiO}_4 + \text{MgO}$ (23)                                                        | 57.529                                                           | 58.304                                                          |
| 26 | $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = 3\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$ (6)                         | 53.637                                                           | 44.007                                                          |
| 27 | $2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 = 4\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$ (5)                        | 130.120                                                          | 119.332                                                         |
| 28 | $2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{MgSiO}_3 = 3\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$ (7)                                            | 141.669                                                          | 137.002                                                         |
| 29 | $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{CaMgSiO}_4 = 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgO}$ (9)                                           | 41.337                                                           | 38.732                                                          |
| 30 | $2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 2\text{MgSiO}_3 = 3\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MgO}$ (7)                                          | 120.162                                                          | 115.425                                                         |
| 31 | $2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (24)        | 137.151                                                          | 141.491                                                         |
| 32 | $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (42)          | 750.944                                                          | 726.577                                                         |
| 33 | $\text{SiO}_2 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 = \text{CaSiO}_3 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (39)                              | 49.831                                                           | 41.877                                                          |
| 34 | $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 2\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{CaSiO}_3 + 2\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (20)                 | 53.681                                                           | 66.998                                                          |
| 35 | $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (24) | 76.483                                                           | 75.325                                                          |
| 36 | $2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 4\text{MgSiO}_3 = 3\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{MgO}$ (21)                               | 179.316                                                          | 190.012                                                         |
| 37 | $2\text{SiO}_2 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = 2\text{CaSiO}_3 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (40)                            | 83.847                                                           | 74.195                                                          |
| 38 | $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 2\text{MgSiO}_3 = \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{CaMgSiO}_4$ (26)                           | 111.881                                                          | 115.940                                                         |
| 39 | $2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 5\text{MgSiO}_3 = 3\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (30)                  | 197.818                                                          | 211.589                                                         |
| 40 | $\text{SiO}_2 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = \text{CaSiO}_3 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (41)                     | 34.016                                                           | 32.518                                                          |

Таблица 4. Окончание

| №  | Уравнение реакции (точка на рис. 1)                                                                                                          | Тепловой эффект<br>реакций<br>( $-\Delta_r H_{298}^\circ$ ), кДж | Энергия Гиббса<br>реакций<br>( $-\Delta_r G_{298}^\circ$ ), кДж |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 41 | $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 3\text{CaMgSiO}_4 = 2\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 + \text{MgO}$ (15)                                        | 16.373                                                           | 28.182                                                          |
| 42 | $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 + \text{MgO}$ (17)                                   | 66.525                                                           | 71.418                                                          |
| 43 | $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 = 3\text{CaMgSiO}_4 + \text{MgO}$ (22)                                                   | 116.313                                                          | 114.654                                                         |
| 44 | $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (13) | -13.222                                                          | -17.104                                                         |
| 45 | $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{CaMgSiO}_4 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (27)                    | -25.522                                                          | -22.379                                                         |
| 46 | $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = 2\text{CaSiO}_3 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (19)                   | -11.381                                                          | -6.281                                                          |
| 47 | $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaMgSiO}_4 = 2\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (Т <sub>3</sub> )                                         | -12.300                                                          | -5.275                                                          |
| 48 | $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{MgO} = \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (Т <sub>3</sub> )                                       | 1035.457                                                         | 985.839                                                         |
| 49 | $3\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = 2\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (Т <sub>3</sub> )                                 | 12.888                                                           | 27.411                                                          |
| 50 | $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = 2\text{CaMgSiO}_4$ (Т <sub>4</sub> )                                                    | 37.488                                                           | 37.961                                                          |
| 51 | $\text{CaSiO}_3 + \text{MgO} = \text{CaMgSiO}_4$ (Т <sub>4</sub> )                                                                           | 26.318                                                           | 26.602                                                          |
| 52 | $2\text{CaSiO}_3 + \text{MgO} = \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (Т <sub>2</sub> )                                                        | 5.190                                                            | 11.336                                                          |
| 53 | $\text{CaO} + \text{MgSiO}_3 = \text{CaMgSiO}_4$ (Т <sub>4</sub> )                                                                           | 78.650                                                           | 79.881                                                          |
| 54 | $\text{CaMgSiO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Т <sub>1</sub> )                                                              | 28.703                                                           | 26.411                                                          |
| 55 | $\text{CaSiO}_3 + \text{MgSiO}_3 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Т <sub>1</sub> )                                                              | 18.536                                                           | 16.838                                                          |
| 56 | $3\text{MgO} + 2\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (15)                              | 11.132                                                           | 20.814                                                          |
| 57 | $2\text{MgO} + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{CaMgSiO}_4$ (36)                                                  | 29.289                                                           | 31.341                                                          |
| 58 | $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = 2\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (Т <sub>2</sub> )                     | -15.215                                                          | -9.459                                                          |
| 59 | $2\text{SiO}_2 + 3\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 3\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (28)          | 63.598                                                           | 61.827                                                          |
| 60 | $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{CaMgSiO}_4 = \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (38)        | -37.822                                                          | -27.654                                                         |
| 61 | $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (25)           | 76.483                                                           | 75.325                                                          |
| 62 | $3\text{CaSiO}_3 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (29)                            | 22.190                                                           | 6.597                                                           |
| 63 | $2\text{Ca}_3\text{SiO}_5 + 5\text{MgSiO}_3 = 3\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (33)                            | 198.423                                                          | 211.589                                                         |
| 64 | $\text{MgO} + 2\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (35)                               | 11.132                                                           | 20.814                                                          |
| 65 | $\text{CaSiO}_3 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (37)                    | -8.828                                                           | -9.991                                                          |
| 66 | $\text{SiO}_2 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 = \text{CaSiO}_3 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (39)                                        | 49.931                                                           | 41.677                                                          |

кушей  $\text{MgO}-\text{D}_2$ . Это означает, что возможны девять реакций, в результате которых получаются смеси различного содержания на стабильной секущей. Какая из реакций протекает в первую очередь определяется, прежде всего, термодинамическим расчетом, а также, по-видимому, кинетикой взаимодействия смесей.

Рассмотрим нестабильную секущую  $\text{CaO}-\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{D}_6$ ), которая пересекается со стабильными секущими  $\text{MgO}-\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (точка 3),  $\text{MgO}-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (точка 12),  $\text{MgO}-\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  (точка 18) и  $\text{MgO}-\text{CaMgSiO}_4$  (точка 23). Этим пересечениям в табл. 4 соответствуют реакции 22...25. Максимальный тепловой эффект отвечает реакции 24 ( $\Delta_r H_{298}^\circ = -122.705$  кДж). Поэтому при смешивании соединений  $\text{CaO}$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  возможно сначала образование смеси  $\text{MgO} + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построено древо фаз, включающих 15 стабильных треугольников, соединяющихся между собой пятнадцатью стабильными секущими, и включающее, кроме линейной части, три цикла. С учетом данных элементов ограничения и некоторым данным внутри тройной системы на основе древа фаз проведен прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах системы. Для точек эквивалентности, полученных пересечением нестабильных секущих со стабильными, описаны реакции химического взаимодействия и приведен расчет возможности их протекания по стандартным значениям тепловых эффектов и энергий Гиббса. Данные табл. 4 показывают, что тройные соединения и некоторые смеси можно получить из различных сочетаний исходных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бережной А.С. Многокомпонентные системы оксидов. Киев: Наукова думка, 1970. 544 с.
2. Carlson W.D. Reversed pyroxene phase-equilibria in  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  from 925-degrees to 1,175-degrees-C at one atmosphere pressure // J. Contributions to Mineralogy and Petrology. 1986. V. 92. № 2. P. 218–224.
3. Jung I.H., Decterov S.A., Pelton A.D. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  system // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. № 4. P. 313–333.
4. Carlson W.D. Subsolidus phase-equilibria on the forsterite-saturated join  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6$  at atmospheric pressure // J. Am. Mineral. 1988. V. 73. № 3–4. P. 232–241.
5. Carlson W.D., Lindsley D.H. Thermochemistry of pyroxenes on the join  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6$  // J. Am. Mineral. 1988. V. 73. № 3–4. P. 242–252.
6. Essien E.R., Atasi V.N., Udobang E.U. Microwave energy-assisted formation of bioactive  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  ternary glass from bio-wastes // Bulletin of Materials Science. 2016. V. 39. № 4. P. 989–995.
7. Prostakova V., Chen J., Jak E., Decterov S.A. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the  $(\text{NiO} + \text{CaO} + \text{SiO}_2)$ ,  $(\text{NiO} + \text{CaO} \text{ plus } \text{MgO})$  and  $(\text{NiO} \text{ plus } \text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2)$  systems // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 86. P. 130–142.
8. Ma X.D., Zhang D.W., Zhao Z.X., Evans T., Zhao B.J. Phase Equilibria Studies in the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  System with  $\text{CaO/SiO}_2$  Ratio of 1.10 // ISIJ International. 2016. V. 56. № 4. P. 513–519.
9. Ma X.D., Wang G., Wu S.L., Zhu J.M., Zha B.J. Phase Equilibria in the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  System with  $\text{CaO/SiO}_2$  Ratio of 1.3 Relevant to Iron Blast Furnace Slags // ISIJ International. 2015. V. 55. № 11. P. 2310–2317.
10. Ma X.D., Wang G., Wu S.L., Zhu J.M., Zha B.J. Phase Equilibria in the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  System with  $\text{CaO/SiO}_2$  Ratio of 1.3 Relevant to Iron Blast Furnace Slags // ISIJ INTERNATIONAL. 2015. V. 55. № 1. P. 2310–2317.
11. Shi J.J., Sun L.F., Qiu J.Y., Wang Z.Y., Zhang B., Jiang M.F. Experimental Determination of the Phase Diagram for  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-10\% Al}_2\text{O}_3\text{-5TiO}_2$  // ISIJ International. 2016. V. 56. № 7. P. 1124–1131.
12. Shi J.J., Chen M., Santoso I., Sun L.F., Jiang M.F., Taskinen P., Jokilaakso A. 1250 degrees C liquidus for the  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  system in air // Ceramics International. 2020. V. 46. № 2. P. 1545–1550.
13. Shi J.J., Chen M., Wan X.B., Taskinen P., Jokilaakso A. Phase Equilibrium Study of the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  System at 1300 degrees C and 1400 degrees C in Air // JOM. 2020. V. 72. № 9. P. 3204–3212.
14. Gao Y.H., Liang Z.Y., Liu Q.C., Bian L.T. Effect of  $\text{TiO}_2$  on the Slag Properties for  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  System // Asian J. Chemistry. 2012. V. 24. № 11. P. 5337–5340.
15. Shi J.J., Chen M., Santoso I., Sun L.F., Jiang M.F., Taskinen P., Jokilaakso A. 1250 degrees C liquidus for the  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  system in air // J. Ceram. Int. 2020. V. 46. № 2. P. 1545–1550.
16. Jakobsson L.K., Tangstad M. Thermodynamic Activities and Distributions of Calcium and Magnesium Between Silicon and  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  Slags at 1873 K (1600 degrees C) // Metall. Mater. Trans. B. 2015. V. 46. № 2. P. 595–605.
17. Garkushin I.K., Lavrenteva O.V., Shterenberg A.M. Forecast of Crystallizing Phases and Description of the Chemical Interaction in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$  System // J. Phys. Chem. Glasses. 2021. V. 47. № 6. P. 622–629.

18. *Lopez-Rodriguez J., Romero-Serrano A., Hernandez-Ramirez A., Perez-Labra M., Cruz-Ramirez A., Rivera-Salinas E.* Use of a Structural Model to Calculate the Viscosity of Liquid Silicate Systems // *ISIJ International*. 2018. V. 58. № 2. P. 220–226.
19. *Shu Q., Wang L., Chou K.C.* Estimation of viscosity for some silicate ternary slags // *J. Mining and Metallurgy, Section B*. 2014. V. 50. № 2. P. 139–144.
20. *Licko T., Danek V.* Viscosity and structure of melts in the system  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  // *J. Phys. Chem. Glasses*. 1986. V. 27. № 1. P. 22–26.
21. *Zhang G.H., Singh A.K., Chou K.C.* An Empirical Model for Estimating Density of Multicomponent System Based on Limited Data // *J. High Temperature Materials and Processes*. 2009. V. 28. № 5. P. 309–314.
22. *Moharana N., Seetharaman S., Viswanathan N.N., Kumar K.C.H.* Modelling the density of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$  system using the CALPHAD approach // *J. CALPHAD*. 2020. V. 7. (101781).
23. *Kansal I., Goel A., Tulyaganov D.U., Rajagopal R.R., Ferreira J.* Structural and thermal characterization of  $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaF}_2$  glasses // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. № 11. P. 2739–2746.
24. Термодинамические константы веществ. Вып. IX / Под. ред. В. П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1979. 574 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА В СИСТЕМАХ $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co,Fe})_2\text{O}_3 - \delta$ ДЛЯ КАТОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2023 г. М. В. Калинина<sup>1, \*, \*\*</sup>, Д. А. Дюскина<sup>1</sup>, И. Г. Полякова<sup>1</sup>,  
М. Ю. Арсентьев<sup>1</sup>, О. А. Шилова<sup>1, 2, 3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),  
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”  
им. В.И. Ульянова (Ленина), улица Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

\*e-mail: randkald@mail.ru

\*\*e-mail: tikhonov\_p-a@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 24.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Методом совместной кристаллизации азотнокислых солей с ультразвуковой обработкой синтезированы высокодисперсные мезопористые порошки состава:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.30; 0.40$ ). На их основе получены керамические наноматериалы заданного состава с ОКР  $\sim 65\text{--}69$  нм ( $1300^\circ\text{C}$ ). Керамика, обожженная при  $1300^\circ\text{C}$  является однофазной и обладает тетрагональной и орторомбической структурой типа перовскита в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co,Fe})_2\text{O}_3 - \delta$ . Твердые растворы имеют смешанную электронно-ионную проводимость с числами переноса  $t_e = 0.98\text{--}0.90$ ;  $t_i = 0.02\text{--}0.10$ . Керамика с тетрагональной кристаллической структурой типа перовскита обнаруживает более высокую электропроводность по сравнению с материалами, обладающими орторомбической кристаллической структурой типа перовскита. По своим электрофизическим свойствам, связанным со структурными особенностями твердых растворов, полученные на их основе керамические материалы перспективны в качестве твердооксидных катодов среднетемпературных топливных элементов.

**Ключевые слова:** нанокерамика, кристаллическая структура типа перовскита, электропроводность, ионная и электронная доли проводимости, топливные элементы, катодные материалы

DOI: 10.31857/S013266512260087X, EDN: NWCLRR

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается активное развитие водородной энергетики, вызванное потребностью в эффективном, экологичном и надежном источнике электроэнергии. Использование водорода и топливных элементов, являющихся основой водородно-ориентированной экономики, открывает уникальный путь получения “безопасной” энергии, выработка которой не влияет на климат, обеспечивает повышение эффективности использования энергии и способствует созданию энергетических источников, свободных от выброса парниковых газов [1]. Твердооксидные топливные

элементы (ТОТЭ), для которых характерны высокий КПД (до 70–80%), экологичность, толерантность к топливу, а в качестве окислителя используется воздух, на сегодняшний день — один из наиболее перспективных способов преобразования энергии топлива в электроэнергию [2, 3].

В основе ТОТЭ (в международной терминологии — SOFC) лежит такое же устройство ячейки, как и в любом другом топливном элементе, представляющей собой катод и анод, разделенные электролитом (в данном случае керамическим электролитом, который отвечает за трансфер ионов кислорода).

В твердооксидном топливном элементе (ТОТЭ) основная функция катодов заключается в восстановлении молекул  $O_2$  в ионы  $O^{2-}$  и их переносе в электролит [4]. Для среднетемпературных ТОТЭ эффективные рабочие характеристики катодов могут быть обеспечены только при соблюдении требований высокой электронной и ионной проводимости, высокой каталитической активности при диссоциации молекул  $O_2$ , химической стабильности на воздухе и термохимической совместимости с электролитом [5]. Одной из важнейших задач при создании высокоэффективных катодов твердооксидных топливных элементов является синтез материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью: многокомпонентных перовскитов или композитов, состоящих из частиц фаз, обладающих высокой электронной проводимостью [6–8]. Сложные оксиды со структурой перовскита обладают преимущественной электронной проводимостью и высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода [4]. Важным аспектом для работы топливного элемента является термическая совместимость электролита и катода по значениям коэффициента термического расширения (КТР). Различие коэффициентов термического расширения твердых электролитов и катодов может приводить к механическому разрушению при функционировании топливного элемента [8].

В настоящее время для катодов среднетемпературных ТОТЭ в качестве новых материалов предлагаются однофазные сложные перовскитные материалы  $LnMO_{3-\delta}$  ( $M$  — Cr, Mn, Fe, Ni, Co), устойчивые в окислительной атмосфере в широком интервале температур и обладающие достаточно высокой электропроводностью  $p$ -типа [9]. Среди них наибольшую электропроводность демонстрируют марганец-, кобальт- и никельсодержащие оксиды. Электропроводность таких перовскитов можно повысить, увеличив концентрацию носителей заряда (дырок) за счет гетеровалентного замещения  $La^{3+}$  на катионы щелочноземельных элементов  $M^{2+} = Ca, Sr$  или  $Ba$  [7]. Оксиды со структурой перовскита составляют большой класс сложных оксидов и имеют элементарную ячейку типа  $ABO_3$ . Сочетание высоких электрических и каталитических свойств сложных оксидов со структурой перовскита на основе  $P3\bar{2}1$  и  $3d$ -переходных металлов позволяет рекомендовать их для использования в качестве катодных материалов [7, 8]. Данные свойства таких перовскитовых материалов важны для понимания работы и определения дескрипторов для поиска эффективных материалов для использования их в качестве катода в среднетемпературных ТОТЭ, электродов электролизеров каталитического расщепления воды, металло-воздушных батарей и других устройств хранения и преобразования энергии. Замечательной особенностью перовскитов является возможность катионного замещения как в  $A$ , так и в  $B$ -позициях в широком диапазоне концентраций [10].

На практике большая часть кристаллов с кубической структурой перовскита кристаллизуется в более низкой симметрии, то есть фактически имеет место искажение кубической структуры до орторомбической, гексагональной, тетрагональной структуры.

Варьирование в достаточно широких пределах процентного содержания замещающих катионов, а также использование различных степеней окисления вводимых в структуру катионов открывает возможности для моделирования функциональных свойств перовскитоподобных оксидных систем.

В качестве катодов твердооксидных топливных элементов активно используются манганиты лантана стронция  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM) со структурой перовскита. Такие катодные материалы являются бесспорными лидерами в области высоких температур 800–1000°C [11]. Для среднетемпературных топливных элементов наиболее привлекательными представляются кобальтиты и никелаты лантана, электропроводность которых превышает проводимость манганитов лантана, что обусловлено более высокой удельной поверхностной реактивностью из-за более низкой прочности связи  $\text{Me}-\text{O}$  [12]. Известно, что для получения объемных твердых катодов с высокими эксплуатационными характеристиками необходимо использовать высокодисперсные порошки [13, 14]. Наиболее предпочтительными для синтеза нанопорошков являются жидкофазные методы: гидротермальный синтез, золь-гель метод, метод Печини, совместная кристаллизация солей, совместное осаждение гидроксидов из растворов неорганических солей.

Все использующиеся на данный момент катодные материалы ТОТЭ обладают теми или иными недостатками, электротранспортные свойства их изучены недостаточно. В связи с этим, разработка энергосберегающих технологий, направленных на получение и исследование физико-химических свойств новых электродных материалов для ТОТЭ представляет как научный, так и практический интерес.

Для получения заданных электрофизических свойств материалов необходимо исследование их электронной структуры, знание об энергии переноса заряда ( $\Delta$ ), которая представляет собой разность между энергиями, соответствующими расположению орбиталей кислорода  $2p$  и металла  $3d$ , оценка энергетических барьеров для переноса электронов. Компьютерное моделирование в настоящее время является общепризнанным методом в области химии твердого тела [15, 16]. Теория функционала плотности является одним из самых популярных и успешных квантово-механических приближений, используемых при изучении свойств веществ. Методы теории функционала плотности универсальны и сравнительно просты в реализации. Они в настоящее время употребляются для расчета энергии связи молекул в химии, прогнозирования процесса электронно-ионного электротранспорта в различных кристаллических структурах, зонной структуры твердых тел в физике, в биологии и минералогии и др.

Цель работы — исследование кристаллической структуры и электрофизических свойств (величины, типа и механизма электропроводности) твердых растворов в системах  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{Ni}(\text{Co},\text{Fe})_2\text{O}_{3-\delta}$ , перспективных в качестве катодных наноматериалов для современных энергоэффективных среднетемпературных топливных элементов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Методы исследования*

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на дифрактометре D8-Advance фирмы Bruker. Для расшифровки дифрактограмм использовали международную базу данных ICDD-2006, результаты анализа обрабатывали с помощью программы “WINFIT 1.2.1”, использующей Фурье-преобразование профиля рефлекса. Для оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали уравнение Селякова—Шерера:

$$D_{\text{ОКР}} = 0.9\lambda/(\beta \cos\theta),$$

где  $\lambda$  — длина волны  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\beta$  — ширина дифракционного рефлекса на полувысоте [17]. Измерение электросопротивления полученных керамических материалов проводили двухконтактным методом на постоянном токе в интервале температур 250–1000°C на установке “Комплекс программно-аппаратурный для исследований электрических свойств нанокерамики в разных газовых средах” [14]; методом Веста—Таллана были определены числа переноса ионов и электронов объемных твердых электролитов [18]. В качестве инертного газа использовали смесь  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  (данной смеси соответствует

парциальное давление кислорода  $10^3$  Па). Измерения проводили на постоянном токе в слабых ( $U = 0.5$  В) полях после длительного (до 30 мин) спада тока. Вклад ионной и электронной долей проводимости оценивали по формулам:

$$t_e = R_{\text{air}}/R_e, \quad t_i = 1 - t_e,$$

где  $t_e$  и  $t_i$  — числа переноса электронов и ионов соответственно,  $R_{\text{air}}$  и  $R_e$  — сопротивления образца, измеренные на воздухе и в атмосфере инертного газа.

Все расчеты периодических твердых тел были выполнены с помощью компьютерного моделирования методом функционала электронной плотности (англ. density functional theory, DFT) с использованием программного пакета SIESTA [19].

*Синтез ксерогелей и нанопорошков состава  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ ,  
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.30; 0.40$ )*

Синтез ксерогелей и нанодисперсных порошков проводился методом совместной кристаллизации азотнокислых солей с последующей ультразвуковой обработкой с разным концентрационным соотношением оксидов в системах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.30; 0.40$ ). Для синтеза использовали азотнокислые соли лантана  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“х. ч.”), стронция  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (“ч. д. а.”), никеля  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“ч.”), кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“ч.”) и железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (“ч.”), из которых были приготовлены растворы с концентрацией ~0.5 М. Полученные растворы смешивали с учетом заданного стехиометрического соотношения оксидов и выпаривали на водяной бане в течение 3 ч до образования пересыщенного раствора. Пересыщенный раствор охлаждали при температуре 3–5°C, что способствует адсорбции кристаллизующегося вещества на поверхности кристаллов, образовавшихся на этапе выпаривания смесей растворов солей. Полученные в результате сушки (120°C, 1 ч) рентгеноаморфные ксерогели подвергались термообработке (600°C, 1 ч) для формирования устойчивой кристаллической структуры нанопорошков. Затем проводили обжиг при 900°C, 3 ч. Синтезированные порошки заданного состава растирали в ступке и проводили их консолидацию методом одноосного холодного прессования (с помощью устройства ПГР400) при давлении 100 МПа (получали небольшие таблетки диаметром 1.0 и 1.5 см), затем спрессованные образцы спекали при 1300°C, 2 ч.

Керамика, спеченная при 1300°C обладает открытой пористостью в интервале 19–26% [20].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Изучение кристаллической структуры и электрофизических свойств твердых растворов составов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.30, 0.40$ )*

Методом рентгенофазового анализа был изучен фазовый состав нанопорошков и керамики всех синтезированных составов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.30; 0.40$ ).

В табл. 1 представлены кристаллические структуры и значения удельной электропроводности твердых растворов состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ .

Как видно из табл. 1, синтезированные порошки и керамические материалы в интервале температур 600–1300°C обладают орторомбической и тетрагональной структурой типа перовскита.

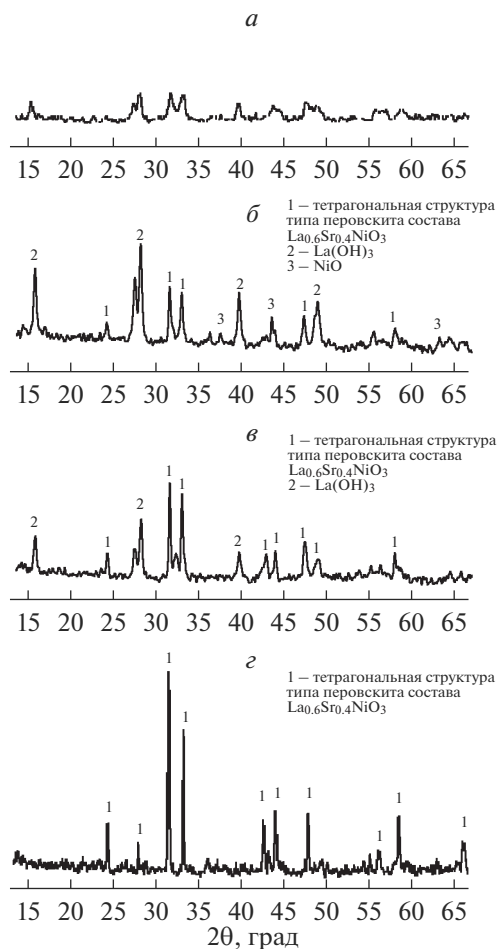
На рис. 1–3 представлены рентгенограммы образцов состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ . Для определения кристаллических структур использовались карточки ICSD #069173  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $I4/mmm$ ), ICDD PDF-2 2022



**Таблица 1.** Кристаллические структуры и значения удельной электропроводности порошков и керамики в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co})_2\text{O}_3\text{--}\delta$  и  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--}\delta$ 

| Состав                                                                                                                 | Структура типа перовскита (пространственная группа)     | Параметры                                                     | ОКР, нм | Образец  | $\sigma \times 10^{-1} \text{ См см}^{-1}$ (700°C) | $E_a$ , эВ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------|----------|----------------------------------------------------|------------|
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}(\text{Ni,Fe})\text{O}_{3-\delta}$                                             |                                                         |                                                               |         |          |                                                    |            |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$<br>(600°C, 1 ч)                                                  | Орторомбическая (начало кристаллизации) ( <i>Pnma</i> ) | $a = 4.1132$<br>$b = 5.429$<br>$c = 9.804$<br>$V = 218.93$    | 34      | Порошок  | —                                                  | —          |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$<br>(1300°C, нагрев 3 ч + выдержка 5 ч)                           | Орторомбическая ( <i>Pnma</i> )                         | $a = 4.1027$<br>$b = 5.420$<br>$c = 9.792$<br>$V = 217.75$    | 70      | Керамика | 0.20                                               | 1.11       |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$<br>(900°C, 3 ч)                                                  | Тетрагональная ( <i>I4/mmm</i> )                        | $a = 3.8168$<br>$c = 12.7498$<br>$V = 185.74$                 | 40      | Порошок  | —                                                  | —          |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$<br>(1300°C, нагрев 3 ч + выдержка 2 ч)                           | Тетрагональная ( <i>I4/mmm</i> )                        | $a = 3.8140$<br>$c = 12.7421$<br>$V = 185.35$                 | 68      | Керамика | 0.25                                               | 0.99       |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$<br>(1300, нагрев 3 ч + выдержка 2 ч) | Тетрагональная ( <i>I4/mmm</i> )                        | $a = 3.8965$<br>$c = 12.7752$<br>$V = 193.96$                 | 63      | Керамика | 0.30                                               | 1.17       |
| $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}(\text{Ni,Fe})\text{O}_{3-\delta}$                                             |                                                         |                                                               |         |          |                                                    |            |
| $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$<br>(1300°C, нагрев 3 ч + выдержка 5 ч)                           | Тетрагональная ( <i>I4/mmm</i> )                        | $a = 3.9052$<br>$c = 12.8412$<br>$V = 195.84$                 | 67      | Керамика | 0.35                                               | 0.87       |
| $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$<br>(600°C, 1 ч)                                                  | Орторомбическая ( <i>Pnma</i> )                         | $a = 14.6033$<br>$b = 9.7345$<br>$c = 6.9057$<br>$V = 981.69$ | 32      | Порошок  | —                                                  | —          |
| $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$<br>(900°C, 3 ч)                                                  | Тетрагональная ( <i>I4/mmm</i> )                        | $a = 3.8187$<br>$c = 12.7496$<br>$V = 185.92$                 | 44      | Порошок  | —                                                  | —          |
| $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$<br>(1300°C, нагрев 3 ч + выдержка 2 ч)                           | Тетрагональная ( <i>I4/mmm</i> )                        | $a = 3.8152$<br>$c = 12.7436$<br>$V = 185.49$                 | 65      | Керамика | 0.80                                               | 0.67       |
| $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$<br>(600, 1 ч)                        | Орторомбическая ( <i>Pnma</i> )                         | $a = 15.10$<br>$b = 9.687$<br>$c = 6.9297$<br>$V = 1013.63$   | 25      | Порошок  | —                                                  | —          |
| $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$<br>(1300, нагрев 3 ч + выдержка 2 ч) | Тетрагональная ( <i>I4/mmm</i> )                        | $a = 3.9102$<br>$c = 12.7903$<br>$V = 195.33$                 | 65      | Керамика | 0.75                                               | 0.91       |

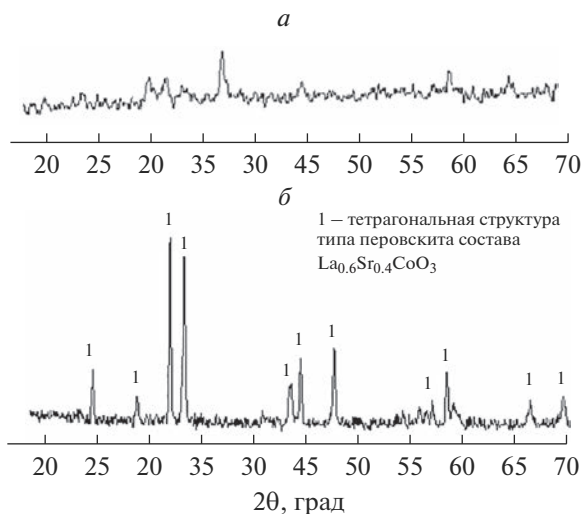
№ 01-087-3171  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{4-\delta}$  (*I4/mmm*), ICDD PDF-2 2022 № 04-005-8587  $\text{La}(\text{OH})_3$  (*P63m*), ICSD # 061544  $\text{NiO}$  (*Fm3m*), ICDD PDF-2 2022 № 01-088-4397  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (*Pnma*), ICDD PDF-2 2022 № 01-087-4975  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$  (*I4/mmm*). Как следует из рис. 3а, при 600°C для никелата и кобальтита лантана наблюдается начало образования твердых растворов с тетрагональной кристаллической структурой типа перовскита, однако имеются примеси гидроксида лантана. Для никелата лантана, содержащего оксид железа, образуется сначала твердый раствор с орто-



**Рис. 1.** Рентгенограмма порошка состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_3$ ; обжиги при *a*) 600°C, *б*) 900°C, *в*) 1000°C, *г*) 1300°C. Обозначения: 1 – тетрагональная структура типа перовскита состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_3$ , 2 –  $\text{La}(\text{OH})_3$ , 3 –  $\text{NiO}$ .

ромбической структурой типа перовскита. После завершения процесса спекания при 1300°C, все синтезированные никелаты и кобальтиты лантана, кроме состава  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ , имеют тетрагональную структуру типа перовскита.

Двухконтактным методом на постоянном токе была измерена температурная зависимость электропроводности твердых катодных материалов состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$ , полученных методом совместной кристаллизации солей с ультразвуковой обработкой. Результаты исследования температурных зависимостей электропроводности полученных образцов в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--CoO}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--NiO}$  представлены на рис. 4. Как видно из рис. 4, значения удельной электропроводности увеличиваются с температурой на участке от 300 до 700°C, затем достигают максимума при 600–800°C и перестают расти – выходят на плато. Такой вид кривых электропроводности обусловлен тем, что проводимость об-

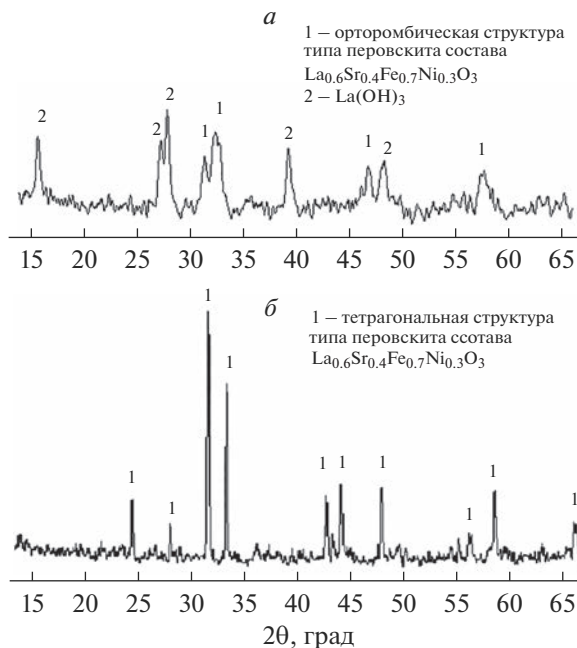


**Рис. 2.** Рентгенограмма порошка состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ; обжиги при а)  $600^\circ\text{C}$  и б)  $1300^\circ\text{C}$ . Обозначения: 1 – тетрагональная структура типа перовскита состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ .

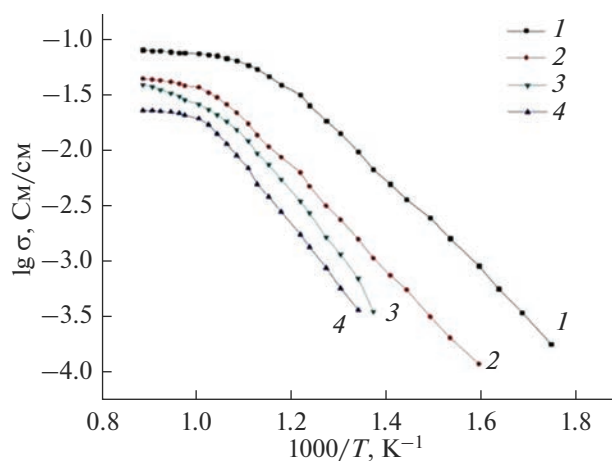
разцов состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$  увеличивается с повышением температуры до  $600^\circ\text{C}$ , а для состава  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$  электропроводность увеличивается до  $700^\circ\text{C}$ , затем при этих температурах проводимость перестает расти, так как происходит изменение механизма проводимости с полупроводникового в металлический. Электропроводность в исследуемых твердых растворах осуществляется по нескольким возможным механизмам: в основном коллективизированными электронами по цепочке  $\text{Ni}^{3+}-\text{O}-\text{Ni}^{3+}$  и перескоками электронов или дырок непосредственно между ионами  $\text{Ni}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Авторы работы [21] считают, что возникновение в синтезированных твердых растворах металлического типа проводимости обусловлено делокализацией  $d$ -электронов Ni при взаимодействии атомов никеля и кислорода в цепочках  $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$ . Также из рис. 4 видно, что с увеличением содержания в твердых растворах оксида стронция проводимость образцов увеличивается.

Наибольшей электропроводностью в диапазоне температур  $500-1000^\circ\text{C}$  обладает образец состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$ :  $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.80 \times 10^{-1} \text{ См/см}$ . Значение проводимости для образца  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$  составляет  $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.25 \times 10^{-1} \text{ См/см}$ , для образца состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  –  $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.35 \times 10^{-1} \text{ См/см}$ , а для образца  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$  –  $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.20 \times 10^{-1} \text{ См/см}$ . На рис. 5 представлены кривые температурной зависимости для образцов состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ . Как видно из рис. 5, проводимость керамических образцов, спеченных при  $1300^\circ\text{C}$  выше, чем при  $1000^\circ\text{C}$ . Вид кривой и уровень проводимости мало отличается от кривых электропроводности для никелата и кобальтата лантана. Однако переход полупроводникового характера проводимости в металлический для образца с содержанием оксида железа происходит при более высокой температуре, чем для образцов без его содержания.

С помощью метода Веста–Таллана было определено соотношение электронной и ионной доли электропроводности в исследуемых керамических образцах. В качестве примера в табл. 2 представлены данные соотношения чисел переноса ионов и электронов для исследованных образцов состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,

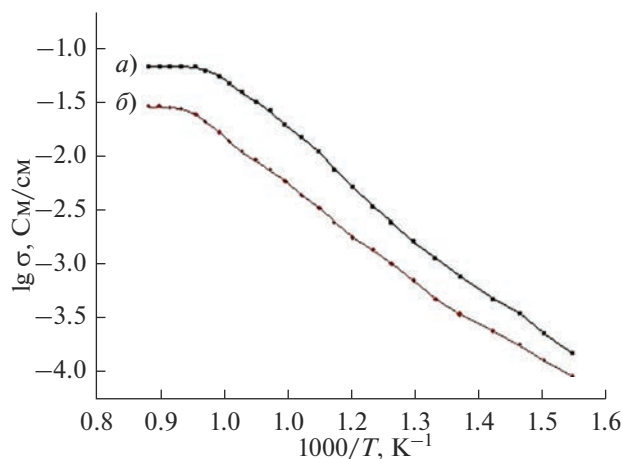


**Рис. 3.** Рентгенограмма порошка состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  после обжига *а*) при 600°C, *б*) при 1300°C. Обозначения: 1 – орторомбическая структура типа перовскита состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ , 2 –  $\text{La}(\text{OH})_3$ .



**Рис. 4.** Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов, спеченных при температуре 1300°C: 1 –  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_3$ , 2 –  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ , 3 –  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_3$  и 4 –  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ .

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$ . Из табл. 2 следует, что данные твердые электроды обладают смешанной проводимостью с преобладанием электронной проводимости с числом переноса ионов –  $t_e = 0.92\text{--}0.98$  при 800°C и  $t_i = 0.08\text{--}0.02$  при 800°C. Видно,



**Рис. 5.** Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  после обжига при 1300 (а) и 1000°C (б).

что с повышением температуры резко возрастает вклад электронной составляющей в общую величину электропроводности, что связано с возникновением металлического типа проводимости.

Как видно из табл. 2, переход к металлическому типу проводимости никелатов и кобальтитов лантана осуществляется примерно при одной температуре — 700°C для разных составов, а для составов, содержащих оксид железа — при более высокой температуре — 750–800°C. Однако, величина электронной доли проводимости для разных составов отличается: для никелатов лантана она наиболее высокая, что обусловлено самой химической природой оксида никеля.

**Таблица 2.** Характеристики электронной и ионной составляющих электропроводности керамики состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_3$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_3$ ,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$

| Состав              | $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$                             |       | $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ |       | $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_3$                             |       | $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_3$ |       |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------|-------|
| $T, ^\circ\text{C}$ | $t_i$                                                                    | $t_e$ | $t_i$                                        | $t_e$ | $t_i$                                                                    | $t_e$ | $t_i$                                        | $t_e$ |
| 500                 | 0.14                                                                     | 0.86  | 0.16                                         | 0.84  | 0.13                                                                     | 0.87  | 0.10                                         | 0.90  |
| 600                 | 0.11                                                                     | 0.89  | 0.13                                         | 0.87  | 0.10                                                                     | 0.90  | 0.07                                         | 0.93  |
| 700                 | 0.08                                                                     | 0.92  | 0.09                                         | 0.91  | 0.07                                                                     | 0.93  | 0.03                                         | 0.97  |
| 800                 | 0.04                                                                     | 0.96  | 0.05                                         | 0.95  | 0.02                                                                     | 0.98  | 0.02                                         | 0.98  |
| Состав              | $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ |       |                                              |       | $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ |       |                                              |       |
| $T, ^\circ\text{C}$ | $t_i$                                                                    |       | $t_e$                                        |       | $t_i$                                                                    |       | $t_e$                                        |       |
| 500                 | 0.22                                                                     |       | 0.78                                         |       | 0.25                                                                     |       | 0.75                                         |       |
| 600                 | 0.18                                                                     |       | 0.82                                         |       | 0.20                                                                     |       | 0.80                                         |       |
| 700                 | 0.13                                                                     |       | 0.87                                         |       | 0.15                                                                     |       | 0.85                                         |       |
| 800                 | 0.06                                                                     |       | 0.94                                         |       | 0.08                                                                     |       | 0.92                                         |       |

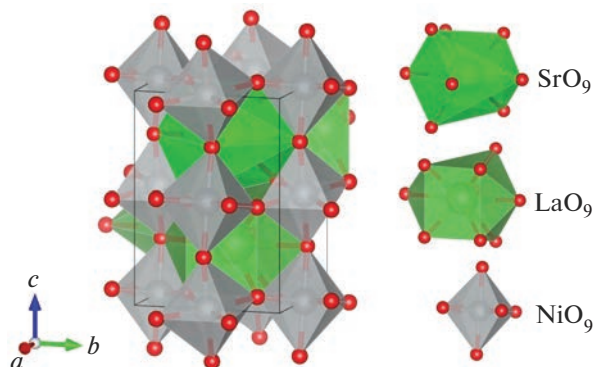


Рис. 6. Ячейка  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{NiO}_3$  после релаксации.

Эти экспериментальные данные подтверждены теоретическими расчетами периодических твердых тел с помощью компьютерного моделирования. Исходными данными в методе функционала электронной плотности (density functional theory, DFT) служат заряды ядер и их положения в молекуле или кристалле и наборы базисных функций, как правило, слейтеровского или гауссового типов. SIESTA является как методом, так и его реализацией в виде компьютерной программы для выполнения эффективных расчетов электронной структуры и расчетов методом *ab initio* молекулярной динамики молекул и твердых тел. Для учета обменно-корреляционных эффектов использовали приближение GGA (PBE) [22]. Расчеты электронной плотности выполнены в спин-поляризованном варианте. Для более точного вычисления полной энергии и связанных с ней величин энергия обрезания была поднята до 4080 эВ. При вычислении полной энергии использовали сетку Монкхорстат–Пака для  $k$ -точек  $3 \times 3 \times 3$ . Оптимизация геометрии (параметры решетки и координаты атомов) проводилась до тех пор, пока силы на всех атомах не стали ниже заданного порогового значения (0.01 эВ/Å). При задании исходных координат атомов и параметров ячейки до релаксации использовали экспериментальные данные работы [23]. Оптимизация геометрии (рис. 6) прошла без существенных изменений параметров решетки. Из графика плотности состояний (рис. 7) следует, что  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$  — не обладает запрещенной зоной и является металлом, что свидетельствует о наличии у него высокой электронной проводимости, особенно в области высоких температур, в которых работает TOTЭ. Увеличение содержания Sr приводит к усилению гибридизации Ni 3d–O 2p (доли ковалентности связи). Замещение  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  приводит к дырочному легированию  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_{3-\delta}$ , вызывая сдвиг в сторону уменьшения  $E_F$  по сравнению с чистым  $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ . Увеличение содержания Sr способствует переносу электронов к атомам кислорода и от них, позволяя Ni 3d орбиталям тесно взаимодействовать с O 2p орбиталями, что приводит к более высокой каталитической активности.

В оксидах переходных металлов со структурой перовскита степень гибридизации орбиталей металл-3d и кислород-2p зависит от энергии переноса заряда ( $\Delta$ ). Как показывают результаты многочисленных исследований, выполненных методом DFT, с увеличением  $x$   $\Delta$  уменьшается, как следствие более сильной гибридизации Ni 3d и O 2p орбиталей. По результатам компьютерного моделирования расстояние между центрами Ni 3d и O 2p орбиталей мало. Дырочное легирование приводит к частичной заселенности O 2p орбиталей и к более эффективному электронному экранированию за-

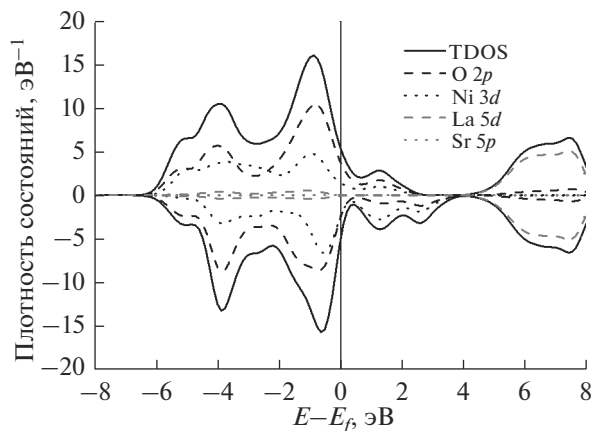


Рис. 7. Плотность состояний для  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{NiO}_3$ . TDOS — суммарная плотность состояний,  $E_f$  — уровень Ферми.

ряда на поверхности, что способствует электронному переносу и окислению водорода в ТОТЭ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом совместной кристаллизации солей с ультразвуковой обработкой синтезированы ксерогели, высокодисперсные порошки состава:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}(\text{Ni})\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.3, 0.4$ ) со средним размером кристаллитов  $\sim 8\text{--}10$  нм. В результате консолидации нанопорошков заданного состава методом холодного одноосного прессования (100 МПа) с последующим спеканием ( $900\text{--}1300^\circ\text{C}$ ) получены керамические катодные материалы. Керамика, обожженная при  $1300^\circ\text{C}$  является однофазной и обладает тетрагональной и орторомбической структурой типа перовскита в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co})_2\text{O}_3 - \delta$ . Керамические материалы характеризуются ОКР  $65\text{--}69$  нм ( $1300^\circ\text{C}$ ) [20].

Можно сделать вывод, что исследование сложных оксидов с перовскитоподобной структурой представляет не только научный, но и практический интерес, так как открывает возможности для моделирования функциональных свойств перовскитоподобных оксидных систем. Согласно работе [24] никелаты лантана с добавками оксида железа, синтезированные с помощью метода Печини, имеют перовскитоподобную кристаллическую структуру, которая обуславливает хорошие электрические свойства, что коррелирует с нашими результатами.

В системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co})_2\text{O}_3 - \delta$  твердые растворы обладают смешанной электроно-ионной проводимостью,  $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.80 \times 10^{-1}$  См/см с числами переноса  $t_e = 0.98\text{--}0.90$ ,  $t_i = 0.02\text{--}0.10$ . Наиболее высокой смешанной проводимостью, и, следовательно, подвижностью кислорода решетки обладают сложные оксиды со структурой перовскита. Нелинейный характер проводимости обусловлен переходом полупроводникового типа проводимости в металлический в интервале температур  $600\text{--}800^\circ\text{C}$ . Никелат лантана характеризуется более высокой электропроводностью по сравнению с кобальтитом лантана; для обоих твердых растворов характерно увеличение значения удельной электропроводности с ростом содержания оксида стронция, т. к. за счет гетеровалентного замещения  $\text{La}^{3+}$  на катионы  $\text{Sr}^{2+}$  увеличивается концентрация носителей заряда (дырок). Кроме того, керамика с тетрагональной кристаллической струк-

турой типа перовскита обнаруживает более высокую электропроводность по сравнению с материалами с орторомбической кристаллической структурой типа перовскита — табл. 1. Тип и механизм электропроводности керамики состава  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{NiO}_{3-\delta}$  изучены как экспериментально, так и с помощью теоретических расчетов — компьютерным моделированием методом функционала электронной плотности; полученные результаты хорошо согласуются.

Полученные керамические катодные материалы по своим механическим (открытая пористость, плотность) и электрофизическим (величина, тип и механизм электропроводности) свойствам перспективны в качестве компонентов твердооксидных средне-температурных топливных элементов.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (номер госрегистрации темы 0081-2022-0006).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miranda P.E.* Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies: Hydrogen Production and Practical Applications in Energy Generation. Elsevier Science & Technology. 2018. 326 p. ISBN: 9780128142516.
2. *Pachauri R.P., Chauhan Y.K.* A study, analysis and power management schemes for fuel cells // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 43. P. 1301–1319.
3. *Tarancón A.* Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature // Energies. 2009. V. 2. P. 1130–1150.
4. *Winiewicz K., Cooper J.* Taxonomies of SOFC Material and Manufacturing Alternatives // J. Power Sources. 2005. V. 140. № 2. P. 280–296.
5. *Steele B.C.H.* Materials for IT-SOFC Stacks 35 years R&D: the Inevitability of Gradualness // Solid State Ionics. 2000. V. 134. P. 3–20.
6. *Ma B., Balachandran U.* Phase stability of  $\text{SrFeCo}_{0.5}$  in reducing environment // Mat. Res. Bull. 1998. V. 33. P. 223–236.
7. *Hendriksen P.V., Larsen P.H., Mogensen M., Poulsen F.W., Wiik K.* Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes // Catal. Today. 2000. V. 56. P. 283–295.
8. *McIntosh S., Vente J.F., Haije W.G., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M.* Phase stability and oxygen nonstoichiometry of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  — measured by in situ neutron diffraction // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 833–842.
9. *Sadykov V., Usoltsev V., Yermeev N., Mezentseva N., Pelipenko V., Krieger T., Belyaev V., Sadovskaya E., Muzykantov V., Fedorova Yu., Lukashevich A., Ishchenko A., Salanov A., Okhlupin Yu., Uvarov N., Smorygo O., Arzhannikov A., Korobeynikov M., Thumm Ma K.A.* Functional nanoceramics for intermediate temperature solid oxide fuel cells and oxygen separation membranes // J. European Ceramic Society. 2013. V. 33. № 12. P. 2241–2250.
10. Брэгг У., Кларингбул Г. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 341 с.
11. *Jun A., Kim J., Shin J., Kim G.* Perovskite as a cathode material: a review of its role in solid-oxide fuel cell technology // ChemElectroChem. 2016. V. 3. P. 511–530.
12. *Sadykov V.A., Pavlova S.N., Kharlamova T.S., Muzykantov V.S., Ishchenko A.V., Bobin A.S., Mezentseva N.V., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Krieger T.A., Larina T.V., Bulgakov N.N., Tapilin V.M., Belyaev V.D., Sadovskaya E.M., Boronin A.I., Uvarov N.F., Sobyenin V.A., Okhlupin Y.S., Bobrenok O.F., Smirnova A.L., Smorygo O.L., Kilner J.A.* Perovskites and their nanocomposites with fluorite-like oxides as materials for solid oxide fuel cells cathodes and oxygen-conducting membranes: mobility and reactivity of the surface/bulk oxygen as a key factor of their performance // Perovskites: structure, properties and uses, Nova Science Publishers, Inc. 2010. P. 67–178.
13. *Egorova T.L., Kalinina M.V., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Shilova O.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.* Liquid-Phase Synthesis and Physicochemical Properties of Xerogels, Nanopowders and Thin Films of the  $\text{CeO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$  System // Russian J. Inorganic Chemistry. 2016. V. 61. № 9. P. 1061–1069.
14. *Kalinina M.V., Morozova L.V., Egorova T.L., Arsent'ev M.Yu., Drozdova I.A., Shilova O.A.* Synthesis and Physicochemical Properties of a Solid Oxide Nanocomposite Based on a  $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Gd}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  System // Glass Physics and Chemistry. 2016. V. 42. № 5. P. 505–511.
15. *Callow R.C.A.* Computer Modelling in Inorganic Crystallography. London: Academic Press. 1997. 340 p.
16. *Bernholc J.* Computational Materials Science: The Era of Applied Quantum Mechanics // Phys. Today. 1999. V. 52. № 9. P. 30–35.
17. *Duran P., Villegas M., Capel F., Recio P., Moure C.* Low temperature sintering and microstructural development of nano scale Y-TZP ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 1996. № 16. 945 p.



18. Тихонов П.А., Кузнецов А.К., Кравчинская М.В. Прибор для измерения электронной и ионной проводимости окисных материалов // Заводская лаборатория. 1978. № 7. С. 837–838.
19. Soler J. M., Artacho E., Gale J. D., Garcia A., Junquera J., Ordejon P., Sanchez-Portal D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. № 11. P. 2745–2779.
20. Калинина М.В., Дюскина Д.А., Хамова Т.В., Ефимова Л.Н., Шилова О.А. Синтез и исследование нанопорошков и керамики системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co,Fe})_2\text{O}_3$  // Перспективные материалы. 2022. № 5. С. 49–57.
21. Пальгугев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М.: Наука, 1990. 197 с. ISBN 5-02-001490-7.
22. Hammer B., Hansen L. B., Norskov J. K. Improved adsorption energetics theory perdew-Burke-Ernzerhof functional // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 11. P. 7413–7421.
23. Bull C. L., Gleeson D., Knight K. S. Determination of B-site ordering of metal perovskites  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  and  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  // J. Phys. Condens. Matter. 2003. V. 15. № 29. P. 4927–4936.
24. Ярославцев И.Ю., Богданович Н.М., Вдовин Г.К., Демьяненко Т.А., Бронин Д.И., Исупова Л.А. Катоды на основе никелато-ферритов редкоземельных металлов, изготовленные с применением промышленного сырья для твердооксидных топливных элементов // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 6. С. 611–617.

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СИЛИКАГЕЛЯМИ С 2-ГИДРОКСИЭТИЛКАРБАМАТОМ

© 2023 г. Ю. А. Гелдиев<sup>1</sup>, Х. Х. Тураев<sup>1</sup>, Ш. А. Касимов<sup>1</sup>,  
О. Н. Рuzимурaдов<sup>2, 3, \*</sup>, О. А. Шилова<sup>4, 5</sup>

<sup>1</sup>Термезский государственный университет, ул. Баркамол Авлод, 43, Термез, 190111 Узбекистан

<sup>2</sup>Национальный университет Узбекистана, ул. Университетская, 4, Ташкент, 100174 Узбекистан

<sup>3</sup>Туринский политехнический университет, ул. Малая Кольцевая, 17, Ташкент, 100095 Узбекистан

<sup>4</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова РАН,  
Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>5</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,  
ул. Профессора Попова, 5, литера Ф, Санкт-Петербург, 197022 Россия

\*e-mail: ruzimuradov@rambler.ru

Поступила в редакцию 22.08.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 12.12.2022 г.

Основной причиной глобального потепления является неуклонный рост парниковых газов в атмосфере. Наибольшую долю парниковых газов составляет углекислый газ  $\text{CO}_2$ . Поэтому важной фундаментальной и прикладной задачей является разработка высокоэффективных сорбентов  $\text{CO}_2$ . В статье исследуется сорбция  $\text{CO}_2$  сорбентами, представляющими собой силикагели на основе поликремниевой кислоты, модифицированные гидроксиэтилкарбаматом. Показано, что для модификации сорбентов оптимальной является концентрация растворов гидроксиэтилкарбаматов, равная 30%. Факт модификации подтвержден наличием гидроксильных, карбонильных и аминогрупп в составе сорбентов. Установлено, что наличие аминогрупп способствовало увеличению сорбции углекислого газа силикагелем в несколько раз. Исследована термостойкость полученных сорбентов. Показано, что наибольшие показатели сорбции составляли 8.8% от массы сорбента при 30°C. После 5 циклов процессов сорбции/десорбции максимальная сорбционная емкость сорбентов снижалась на 10%. При высоких давлениях до 3 атм. сорбция увеличивалась. Сорбенты, модифицированные 30% раствором гидроксиэтилкарбаматов, при 3 атм. сорбировали до 9.96 моль  $\text{CO}_2$ /г. Относительно быстрый рост скорости сорбции при высоких давлениях и относительно медленный рост при низких давлениях доказывают, что процесс соответствует сорбции 2-го типа. Такие сорбционные системы перспективны для применения в различных технологических газовых системах, содержащих  $\text{CO}_2$ .

**Ключевые слова:** силикагель, сорбция, углекислый газ, гидроксиэтилкарбамат, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S0132665122600613, EDN: NUSWSL

### ВВЕДЕНИЕ

Увеличение количества углекислого газа в атмосфере достигло исторического максимума. Одной из причин этого является деятельность человека, в результате которой количество выбрасываемых в атмосферу газов возросло в сотни раз. Вырубка лесов также замедляет утилизацию  $\text{CO}_2$ . Ученые подсчитали, что с 1850-х гг. половина вы-

бросов  $\text{CO}_2$  хранится в атмосфере, но большая его часть растворяется в океанских водах. С 2000 г. количество  $\text{CO}_2$  в атмосфере увеличилось на 12% [1, 2].

В настоящее время вследствие глобального потепления, вызванного увеличением количества углекислого газа в атмосфере, растет число исследований, посвященных изменению климата. В том числе неуклонно растет количество исследований по сорбции углекислого газа. Однако они в основном сосредоточены на создании различных модифицированных полимеров и нанотрубок. В то же время, необходимы технологии, предназначенные для улавливания больших объемов  $\text{CO}_2$ , образующегося в промышленности при сжигании топлива. Поэтому важно разрабатывать твердые, термостойкие, высокоэффективные сорбенты [3]. Для этих целей наиболее перспективными являются наноструктурированные материалы, поскольку они смогут удерживать большие объемы углекислого газа [4].

Соединения, используемые для сорбции углекислого газа, различаются в зависимости от химического состава, типа полимера, на котором они основаны, и основного механизма сорбции. В настоящее время предлагается множество методов их получения, в т. ч. нанотехнологии [5].

Среди наиболее распространенных сорбентов можно выделить сорбенты на основе природных и синтетических наноструктурированных силикатов, углеродных материалов, металлоорганических соединений, полимерных и ионно-жидких мембран [6–8]. Для улучшения сорбционных характеристик силикатные сорбенты часто подвергают дополнительной механической обработке и модифицируют полимерами [9].

Сорбция углекислого газа используется не только для очистки атмосферных газов, но и для повышения уровня эффективности технологических процессов за счет выделения  $\text{CO}_2$  из топливных газов. Это связано с тем, что природные газы также содержат значительное количество углекислого газа [10, 11].

Для оценки эффективности сорбентов  $\text{CO}_2$  можно использовать целый ряд характеристик:

- 1) кинетика сорбции и десорбции;
- 2) количество теплоты и тепловая мощность  $\text{CO}_2$ ;
- 3) рабочая зона, температура сорбции;
- 4) восстанавливаемость и цикличность;
- 5) наличие загрязняющих веществ.

Идеальных сорбентов, отвечающих всем необходимым критериям, не существует, и вряд ли они будут обнаружены. Поэтому усилия исследователей направлены на разработку и производство сорбентов, подходящих для эксплуатации в конкретных условиях и для взаимодействия с определенными газовыми смесями [12].

Считается, что цеолиты обладают хорошими сорбционными свойствами благодаря их пористой структуре и распределению заряда между слоями. В настоящее время известно более 170 адсорбирующих цеолитов, идентифицированных на международном уровне. Их сорбционные свойства по отношению к углекислому газу изучаются с 1960-х гг. В литературе их физисорбцию объясняют водородным связыванием с силанольными группами и связыванием с центральными зарядами, а низкую (0.15 ммоль/кг) хемосорбцию — образованием карбонатов и карбоксилатов [13].

Сорбционная емкость углеродных сорбентов составляет около 2 ммоль/г, и большинство из них, как и цеолиты, подвержены физической сорбции. Поэтому при повышении температуры их сорбционная емкость быстро снижается. Однако с ростом давления сорбционная емкость увеличивается равномерно, это соответствует изотермам Ленгмюра [14].

Тот факт, что процесс десорбции углекислого газа при использовании углеродных сорбентов можно проводить при низких давлениях и относительно низких температурах, объясняется их низкой теплотой сорбции. Было обнаружено, что это обеспечива-

ет хорошие возможности для их повторного использования. Благодаря этому преимуществу углеродные сорбенты широко изучаются по сравнению с цеолитами. Однако даже при повышенной влажности их сорбционная емкость меняется незначительно [15, 16].

Наиболее распространены оксиды кальция и магния, которые используются для связывания больших количеств углекислого газа в результате образования карбонатов. Эта реакция теоретически составляет 17.8 ммоль/г сорбента, но на практике она намного ниже. Было установлено, что сорбция достигает 13.4 ммоль/г в течение 24 ч. Более того, сорбционная емкость оксида кальция в виде наночастиц в среде чистого углекислого газа достигает 16.6 ммоль/г [17]. Это показывает, что основная сорбционная активность проявляется за счет поверхности. Преимущество сорбентов на основе оксида кальция состоит в том, что их можно эксплуатировать даже при высоких температурах 600–1000°C. Недостатком является то, что они требуют больших затрат энергии для процесса десорбции. Кроме того, этот процесс является достаточно медленным, и процесс сорбции–десорбции может занять до 24 ч. Основная причина этого заключается в том, что реакция протекает в две стадии. На первой стадии образуются углеводороды, а на второй стадии углеводороды превращаются в карбонаты [18].

Низкомолекулярные представители органических аминов и аминокислот образуют с углекислым газом комплексы в виде цвиттер-ионов. Показано, что сорбенты могут быть получены и путем иммобилизации таких соединений в неорганических порах [19].

В качестве сорбента авторы [13] использовали полиэтилен, термостойкость которого повышали за счет модификации наночастицами кремния [20]. Силикагель успешно используют в качестве сорбентов, в том числе получая его золь-гель методом [21].

Наиболее широко в последние годы изучены сорбенты углекислого газа на основе модификаций аминов и полиаминов на основе различных пористых твердых тел [22, 23].

Твердые сорбенты на основе аминов привлекли внимание исследователей благодаря их высокой сорбции CO<sub>2</sub>, низкому энергопотреблению, высокой стабильности, кроме того они не загрязняют окружающую среду. Жидкие адсорбенты имеют недостатки, такие как высокая токсичность, пенообразование, они не термостойки – при высокой температуре происходит их разрушение и/или испарение [24].

Основной величиной, характеризующей сорбционную емкость силикагелей, которые модифицированы аминогруппами, является количество содержащегося в них азота. Эти сорбенты отличаются высокой скоростью сорбции. Поскольку большая часть органических аминов находится на внешней поверхности, было обнаружено, что они заполняют 70% емкости за 1–10 мин. Показано, что скорости сорбции увеличивается с увеличением размера пор [25].

Сведения об использовании 2-гидроксиэтилкарбамида в качестве модификатора при синтезе сорбентов в научных публикациях встречаются редко. В исследовательской работе для изучения сорбционной способности соединений, содержащих большее количество аминогрупп, была проведена модификация 2-гидроксиэтилмочевинной.

Цель исследования – изучение изменения сорбционных характеристик силикагеля в результате модификации растворами 2-гидроксиэтилкарбамата различной концентрации, содержащими аминогруппы, и в рассмотрении возможности практического применения полученных сорбентов для сорбции углекислого газа.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### *Синтез материалов*

**Синтез 2-гидроксиэтилкарбамата (ГЭК).** По методике, представленной в литературе [26], смесь мочевины и этаноламина в мольном соотношении 1 : 1 нагревали при 110°C до прекращения газовыделения. Выход 85%. Продукт реакции характеризовался температурами плавления (43°C) и кипения (130°C).

**Получение силикагеля.** В данной работе для получения золя кремниевой кислоты, золь-гель методом, 0.1 М раствор силиката натрия нейтрализован 0.1 М раствором соляной кислоты [27]. Затем золь выдерживали в течение 1 сут с последующей промывкой подкисленным водным раствором сульфата натрия, нагретым до 90°C и высушивали до постоянной массы при 110°C.

**Модификация силикагеля.** Были приготовлены 10, 20 и 30% растворы ГЭК в абсолютном этиловом спирте. Навески 5.0 г силикагеля выдерживали в 10.0 г раствора ГЭК в течение 2 ч. После этого высушивали при 80°C до сухой массы. Полученные сорбенты в зависимости от концентрации ГЭК в растворах, использованных для модификации силикагеля, обозначили как СГЭК-10, СГЭК-20 и СГЭК-30.

Степень модификации сорбента в растворах ГЭК рассчитывали по увеличению его массы.

### *Методы исследования*

Состояние поверхности изучали методами сканирующей электронной микроскопии на приборе SEM EVO MA 10 (Carl Zeiss).

ИК-спектроскопический анализ проводили на приборе Shimadzu IR Tracer-100 (Япония) в диапазоне частот 400–4000 см<sup>-1</sup>.

Термические анализы выполнены на приборе Shimadzu TG-600 при 40–600°C. Для изучения кинетики сорбции и десорбции сорбенты сначала очистили от поглощенных газов и влаги путем нагревания в среде азота при 110°C в течение 30 мин, а затем выдерживали при 30, 50 и 80°C в среде CO<sub>2</sub> до постоянной массы. Повторяя процесс, можно было изучить рабочие циклы сорбентов.

Сорбционные свойства образцов исследовали по изменению массы сорбента в результате поглощения паров бензола при 25°C и различных давлениях в установке Мак-Бен–Бакра. Полученные результаты рассчитывали методом Браунера–Эммета–Теллера (БЭТ), удельную поверхность, емкость монослоя, объемную насыщенность, радиус пор сорбентов.

**Исследование сорбции и десорбции CO<sub>2</sub>.** Процесс сорбции осуществлялся в U-образной трубке, одна сторона которой присоединялась к вакуумному насосу, а другая — к баллону с CO<sub>2</sub>. В пробирку добавляли 1.00 г сорбента и выдерживали под вакуумом 0.8 в течение 20 мин. Затем насос выключали и из баллона выпускали CO<sub>2</sub>. Давление контролировали манометром насоса. Процесс сорбции при различных температурах исследовали в термостате на водяной бане. Степень сорбции определяли взвешиванием массы сорбента после окончания процесса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Степень модификации сорбента.* В табл. 1 представлены результаты изменения массы при модифицировании 5.0 г силикагеля в исходном состоянии.

Как видно из табл. 1, по мере увеличения концентрации ГЭК в растворе степень модификации сорбента существенно увеличивалась. Для дальнейших исследований был выбран образец СГЭК-30, потому что уровень модификации СГЭК-40 изменился очень мало.

*Состояние поверхности сорбента.* Микроскопическая структура модифицированный силикагель исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1). На фотографиях, сделанных с разрешением в 10 и 20 мкм, видно, что полученный сорбент имеет пористую структуру. Такая структура будет способствовать повышению сорбционной емкости сорбента.

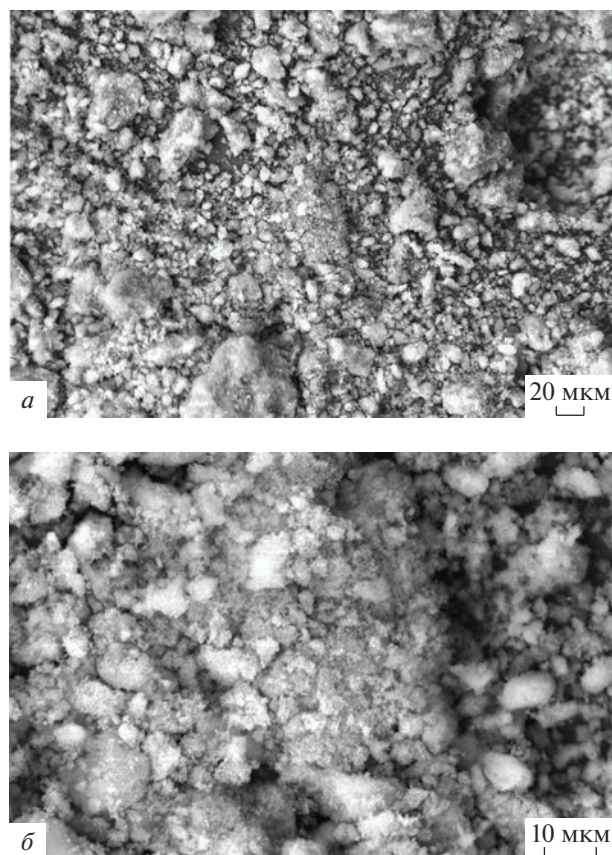
*Исследование состава сорбента.* Наблюдаемые широкие рефлексы в области 3000–3500 см<sup>-1</sup> характерны для валентных колебаний ОН-групп, NH-групп первичных и

**Таблица 1.** Результаты модификации силикагеля 2-гидроксиэтилкарбамата

| Состав раствора для модификации, ГЭК/Этанол, % | Полученный образец | Масса силикагеля после модификации, г | Увеличение массы, % |
|------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------|---------------------|
| 10/90                                          | СГЭК-10            | 6.08                                  | 21.6                |
| 20/80                                          | СГЭК-20            | 7.12                                  | 42.4                |
| 30/70                                          | СГЭК-30            | 7.76                                  | 55.2                |
| 40/60                                          | СГЭК-40            | 7.78                                  | 55.6                |

вторичных аминов в области  $3342$  и  $3207\text{ см}^{-1}$  и метиленовых групп в области  $2900$ – $3000\text{ см}^{-1}$ . Колебания связей  $\text{C}=\text{O}$  наблюдаются в области  $1651$ – $1653\text{ см}^{-1}$ , а валентные колебания связей  $\text{Si}-\text{O}$  полосы поглощения высокой интенсивности пиков в области  $1037$ – $1062\text{ см}^{-1}$ . Введение атомов азота сдвигает валентные колебания связей  $\text{Si}-\text{O}$  с  $1037$  до  $1050\text{ см}^{-1}$  в высокочастотную область (рис. 2).

*Оценка термической стабильности сорбентов.* Вид кривой TGA свидетельствует о постепенном изменении массы сорбента СГЭК-30 под воздействием высокой температуры (рис. 3). Так, потеря массы сорбента при нагревании от комнатной температу-

**Рис. 1.** СЭМ-изображения образца СГЭК-30 при 20 мкм (а) и 10 мкм (б).

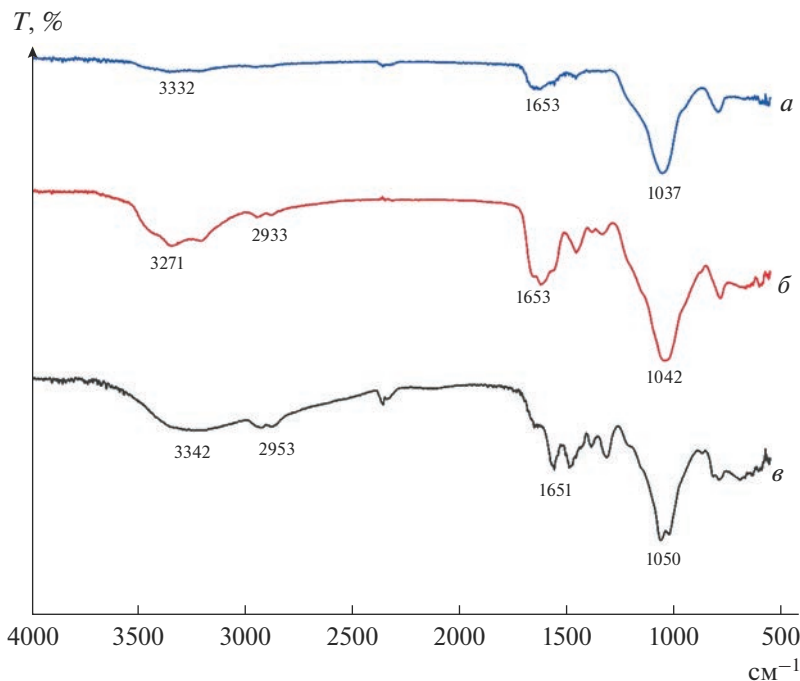


Рис. 2. ИК спектры образцов модифицированных сорбентов. *a* – СГЕК-10; *б* – СГЕК-20; *в* – СГЕК-30.

ры до 200°C составила 12.5%; от 200 до 400°C – 8.6%, от 400 до 600°C – 6.4%. Анализ кривых TGA и DTA (рис. 3) позволяет предположить, что нагрев до 200°C приводит к полной дегазации образец – удалению поглощенных атмосферных газов и влаги, а последующая потеря массы вызвана разрушением поверхностных силанольных групп и ГЭК.

*Исследование сорбционной емкости сорбентов.* Изучено изменение максимальной сорбционной емкости в ходе циклов сорбция/десорбция модифицированных сорбентов. Использовались максимальные сорбционные емкости при 30°C для сорбции и 80°C для десорбции (рис. 4). При циклической работе модифицированных сорбентов в 2-х диапазонах температур наблюдалось снижение на 7–10% после 5-ти циклов сорбции–десорбции. Такое снижение можно объяснить частичным удалением аминогрупп при высокой температуре, поскольку сорбционная емкость немодифицированного образца СИЛ практически не изменялась. Оптимальной температурой для процесса десорбции являлась температура ~80°C. При более высокой температуре десорбция происходила быстрее и полнее, что приводило к значительному уменьшению количества эффективных рабочих циклов. Однако, если десорбция осуществлялась при 100°C, максимальная сорбционная емкость образца СГЭК-30 через 30 мин снижалась более чем на 30%.

Сорбционные свойства сорбентов существенно зависят от температуры газовой системы. При высоких температурах их сорбционная емкость CO<sub>2</sub> уменьшается. Сорбция CO<sub>2</sub> при 80°C для модифицированного силикагеля составляет ~0.2%, а при температуре выше 100°C сорбция практически отсутствует (рис. 5).

*Текстурные характеристики поверхности сорбентов.* Сорбционной активности сорбентов способствует увеличение их площади поверхности. Поверхностные свойства

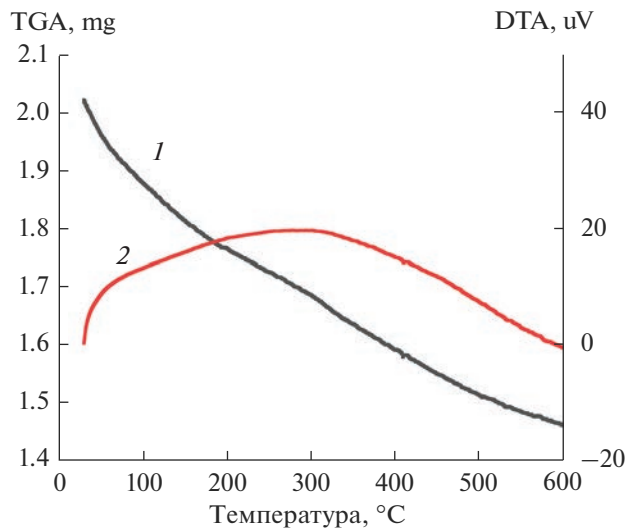


Рис. 3. Кривые термогравиметрического (1) и дифференциального термического анализа (2) сорбента СГЭК-30.

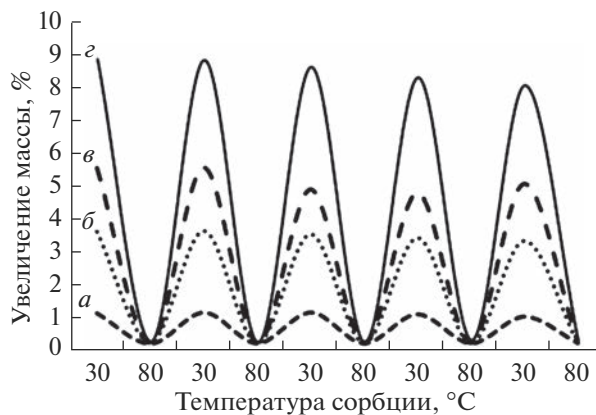
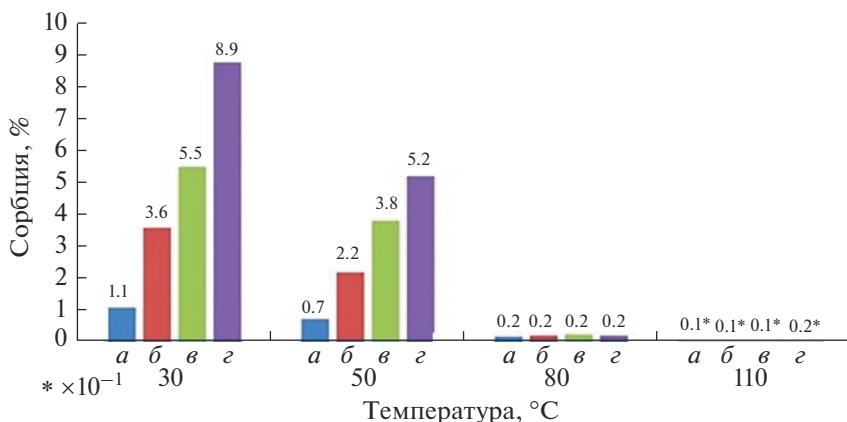


Рис. 4. Циклическое изменение массы модифицированных силикагелей при циклах сорбции–десорбции  $\text{CO}_2$  в сравнении с немодифицированным силикагелем. а – СИЛ, б – СГЭК-10; в – СГЭК-20; г – СГЭК-30.

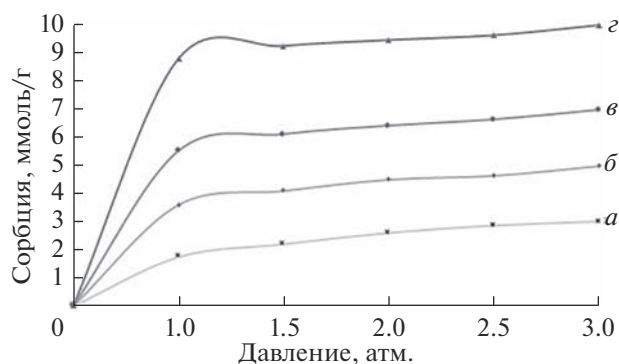
сорбентов, основанные на поглощении паров бензола сорбентом при низком давлении, приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, площадь поверхности немодифицированного силикагеля СИЛ достигает  $700 \text{ м}^2/\text{г}$ . Его поверхностные свойства соответствуют свойствам силикагеля марки КСМК. Однако органическое соединение ГЭК, используемое для модификации, заполняет поры сорбента. В результате, с увеличением количества ГЭК, площадь поверхности мезопор уменьшается по мере их заполнения. По методу БЭТ определена площадь поверхности: СГЭК-10 –  $180$ , СГЭК-20 –  $150$  и СГЭК-30 –  $98 \text{ м}^2/\text{г}$ . Такое снижение площади поверхности модифицированных сорбентов по мере увеличения





**Рис. 5.** Температурная зависимость максимальной сорбционной емкости сорбентов: а – СИЛ; б – СГЕК-10; в – СГЕК-20; г – СГЕК-30.



**Рис. 6.** Изотерма сорбции  $\text{CO}_2$  модифицированными силикагелями. а – СИЛ; б – СГЕК-10; в – СГЕК-20; г – СГЕК-30.

концентрации модификатора ГЭК объясняет, почему более высокие концентрации модификатора не улучшают сорбционную емкость.

*Сорбционные свойства.* Изучение сорбции углекислого газа при высоких давлениях показало, что сорбция газа увеличивается с увеличением давления. Однако из-за не-

**Таблица 2.** Свойств поверхности сорбентов в зависимости от степени их модификации 2-гидроксипропилкарбамат

| № | Образцы | Емкость монослоев, моль/кг | Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г | Объем насыщения, л | Радиус пор, нм |
|---|---------|----------------------------|-------------------------------------------------|--------------------|----------------|
| 1 | СИЛ     | 3.8                        | 704                                             | 0.20               | 0.42           |
| 2 | СГЕК-10 | 0.8                        | 180                                             | 0.25               | 1.52           |
| 3 | СГЕК-20 | 0.6                        | 150                                             | 0.21               | 2.76           |
| 4 | СГЕК-30 | 0.4                        | 98                                              | 0.19               | 3.86           |

достатков прибора получить очень точные результаты не удалось. Точность измерения давления 0.1 атм. Результаты показаны на рис. 5. Из рисунка видно, что емкость сорбции модифицированных силикагелей при высоких давлениях в несколько раз выше, чем у не модифицированных силикагелей.

Из рис. 6 видно, что наиболее эффективным сорбентом углекислого газа показал себя силикагель СГЭК-30, сорбционная емкость которого при нормальном давлении (1 атм.) составила ~9 ммоль/г. При повышении давления сорбционные характеристики меняются мало и достигают ~10 ммоль/г при давлении 3 атм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе определены оптимальные условия модификации силикагеля водными растворами 2-гидроксиэтилкарбамата (ГЭК). Несмотря на то, что площадь поверхности силикагелей, модифицированных ГЭК, уменьшалась по мере увеличения концентрации ГЭК, сорбционная емкость углекислого газа увеличивалась. Анализ текстурных и сорбционных характеристик модифицированных сорбентов позволяет заключить, что оптимальной является модификация силикагеля 30% водным раствором ГЭК.

Установлено, что в результате повышения давления до 3 атм сорбция CO<sub>2</sub> увеличивается с ~9 до ~10 ммоль/г для сорбента, модифицированного 30% раствором.

Определены оптимальные условия цикличности процесса сорбции–десорбции, когда сорбция протекает при 30°C, а десорбция – при 80°C.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lüthi D., Le Floch M., Bereiter B., Blunier T., Barnola J.M., Siegenthaler U., Raynaud D., Jouzel J., Fischer H., Kawamura K., Stocker Thomas F. High-resolution carbon dioxide concentration record 650.000–800.000 years before present // *Nature*. 2008. V. 453. № 7193. P. 379–382.
2. Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide | NOAA Climate.gov [Electronic resource]. URL: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide> (accessed: 27.04.2022).
3. Chen S., Jia B., Peng Y., Luo X., Huang Y., Jin B. CO<sub>2</sub> Adsorption Behavior of 3-Aminopropyltrimethoxysilane-Functionalized Attapulgite with the Grafting Modification Method // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 47. P. 17150–17161.
4. Li Q., Zhang H., Peng F., Wang C., Li H., Xiong L., Guo H., Chen X., Monoethanolamine-Modified Attapulgite-Based Amorphous Silica for the Selective Adsorption of CO<sub>2</sub> from Simulated Biogas // *Energy and Fuels*. 2020. V. 34. № 2. P. 2097–2106.
5. Ramezanipour Penchah H., Ghaemi A., Ganadzadeh Gilani H. Benzene-Based Hyper-Cross-Linked Polymer with Enhanced Adsorption Capacity for CO<sub>2</sub> Capture // *Energy and Fuels*. 2019. V. 33. № 12. P. 12578–12586.
6. Taheri F.S., Ghaemi A., Maleki A. High Efficiency and Eco-Friendly TEPA-Functionalized Adsorbent with Enhanced Porosity for CO<sub>2</sub> Capture // *Energy and Fuels*. 2019. V. 33. № 11. P. 11465–11476.
7. Ахметова В.Р., Смирнов О.В. Улавливание и хранение диоксида углерода – проблемы и перспективы // *Башкирский химический журн.* 2020. Т. 27. № 3. С. 103–115.
8. Дабижка О.Н., Дербенева Т.В., Хамова Т.В., Шилова О.А. Механическая активация клиноптилолитов как регулятор их сорбционной активности // *Неорган. матер.* 2021. Т. 57. № 4. С. 419–428.
9. Gulaim A., Seisenbaeva, Lamiaa M.A. Ali, Ani Vardanyan, Magali Gary-Bobo, Tetyana M. Budnyak, Vadim G. Kessler, Jean-Olivier Durand. Mesoporous silica adsorbents modified with amino polycarboxylate ligands – functional characteristics, health and environmental effects // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 406. P. 124698.
10. Sridhar S., Smitha B., Aminabhavi T.M. Separation of carbon dioxide from natural gas mixtures through polymeric membranes – A review // *Purif. Rev.* 2007. V. 36. № 2. P. 113–174.
11. Shukurov D.Kh., Turaev Kh.Kh., Tojiyev P.J., Karimov M.U. Synthesis of Polyaniline Dye Pigment and Its Study in Dye-Sensitive Solar Cells // *IJET*. 2022. № 70(4). P. 236–244.
12. Choi S., Drese J.H., Jones C.W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources // *ChemSusChem*. 2009. V. 2. № 9. P. 796–854.

13. Pawlesa J., Zukal A., Čejka J. Synthesis and adsorption investigations of zeolites MCM-22 and MCM-49 modified by alkali metal cations // *Adsorption*. 2007. V. 13. № 3–4. P. 257–265.
14. Chue K.T., Kim J.N., Yoo Y.J., Cho S.H., Yang R.T. Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO<sub>2</sub> Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. № 2. P. 591–598.
15. Siriwardane R.V., Shen M.S., Fisher E.P., Poston J.A. Adsorption of CO<sub>2</sub> on molecular sieves and activated carbon // *Energy and Fuels*. 2001. V. 15. № 2. P. 279–284.
16. Sarker A.I., Aroonwilas A., Veawab A. Equilibrium and Kinetic Behaviour of CO<sub>2</sub> Adsorption onto Zeolites, Carbon Molecular Sieve and Activated Carbons // *Energy Procedia*. 2017. V. 114. P. 2450–2459.
17. Barker R. The reversibility of the reaction  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$  // *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 2007. V. 23. № 10. P. 733–742.
18. Xia X., Zhang L., Li Z., Yuan X., Ma C., Song Z. Recovery of CaO from CaSO<sub>4</sub> via CO reduction decomposition under different atmospheres // *J. Environ. Manage.* 2022. V. 301. P. 11385.
19. Khatri R.A., Chuang Steven S.C., Soong Y., Gray M. Carbon dioxide capture by diamine-grafted SBA-15: A combined fourier transform infrared and mass spectrometry study // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. № 10. P. 3702–3708.
20. Ghaemi A., Mashhadimoslem H., Zohourian Izadpanah P. NiO and MgO/activated carbon as an efficient CO<sub>2</sub> adsorbent: characterization, modeling, and optimization // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2022. V. 19. № 2. P. 727–746.
21. Cucu E., Dalkılıç E., Altundas R., Sadak A.E. Gas sorption and selectivity study of N,N,N',N'-tetraphenyl-1,4-phenylenediamine based microporous hyper-crosslinked polymers // *Microporous Mesoporous Mater.* 2022. V. 330. P. 111567.
22. Sadraei R., Cucchiara F., Magnacca G., Testa M.L. Surface functionalization of handleable silica-based mesoporous materials for CO<sub>2</sub> sequestration: Synthesis, characterization and performance // *Surfaces and Interfaces*. 2021. V. 27. P. 101542.
23. Cherevotan A., Raj J., Peter S.C. An overview of porous silica immobilized amines for direct air CO<sub>2</sub> capture // *J. Mater. Chem. A*. 2021. V. 9. № 48. P. 27271–27303.
24. Wang F., Yu L., Li Y., Huang D. CO<sub>2</sub> Adsorption Capacity of Organic Alkali Sorbent CPEI from Polyethyleneimine // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2021. V. 2021. P. 1–18.
25. Curran G.P., Fink C.E., Gorin E. Carbon dioxide-acceptor (coal) gasification process. Studies of acceptor properties // *Adv. Chem. Ser.* 1967. V 69. P. 141–65.
26. Беляев П.Г., Хисамутдинов Г.Х., Шарыпова С.Г., Коновалова В.П., Кондюков И.З., Валешный С.И., Смирнов С.П., Ильин В.П. Разработка новой технологии получения ксимедона // *Химико-фармацевтический журн.* 2008. Т. 42. № 4. С. 43–45.
27. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. Электронный ресурс. <https://www.chem21.info/info/173216/>

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ ИЗ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

© 2023 г. Н. К. Манакова<sup>1</sup>, \*, О. В. Суворова<sup>1</sup>, В. В. Семушин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Академгородок мкр., 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

\*e-mail: n.manakova@ksc.ru

Поступила в редакцию 23.06.2022 г.

После доработки 20.10.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Представлены результаты исследований по получению пористых стекломатериалов теплоизоляционного назначения на основе кремнеземсодержащих техногенных отходов и нефелина. Изучено влияние модифицирующих добавок на физико-технические свойства вспененных материалов, определено их оптимальное количество. Показано, что введение в состав шихты смеси мела и гипса позволяет существенно увеличить прочность (в 1.8–2 раза) и снизить водопоглощение пеностекловых материалов.

**Ключевые слова:** пористые стекломатериалы, кремнеземсодержащие техногенные отходы, микрокремнезем, апатито-нефелиновые отходы, мел, гипс

DOI: 10.31857/S0132665122600364, EDN: NRUFRU

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема экологической безопасности при добыче и переработке минерального сырья является актуальной во многих индустриально развитых странах мира. В некоторых районах России она имеет свою специфику, обусловленную географическим положением (часть промышленных месторождений расположена в районах Крайнего Севера и приравненных к нему территорий), использованием относительно бедного минерального сырья и др. В горнопромышленных районах накоплены огромные объемы отвальных пород и хвостов обогащения, которые создают серьезные экономические и экологические проблемы. Решение данных проблем возможно путем использования техногенных образований в качестве сырьевых источников для строительной индустрии. Одним из перспективных направлений их применения является получение эффективных материалов теплоизоляционного назначения. Ассортимент теплоизоляционных материалов, используемых в настоящее время в строительстве достаточно широк. Однако, несмотря на это, отечественные теплоизоляционные материалы обеспечивают потребность объектов строительства не более чем на 50–60%. Причем, преимущество, как правило, имеют дешевые, но горючие стройматериалы. Для более широкого использования теплоизоляционные материалы должны обладать одновременным сочетанием конструкционных и эксплуатационных свойств: высокой прочностью, низким значением плотности, стабильной теплопроводностью, долговечностью, химической и биологической устойчивостью, пожаробезопасностью. Последнее из перечисленных свойств является приоритетным в условиях соблюдения безопасного жизнеобеспечения населения. В наибольшей степени всему ряду предъ-

Таблица 1. Химический состав сырья

| Компоненты             | Содержание оксидов, мас. % |                  |                                |                                |      |      |                               |                   |                  |        |
|------------------------|----------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------------------|-------------------|------------------|--------|
|                        | SiO <sub>2</sub>           | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | п.п.п. |
| Микрокремнезем         | 78.3                       | 0.13             | 1.67                           | 0.94                           | 0.12 | —    | 0.10                          | —                 | 0.66             | 16.4   |
| Нефелиновый концентрат | 37.92                      | 0.56             | 29.7                           | 2.04                           | 0.60 | 0.39 | 0.07                          | 14.83             | 7.23             | 6.65   |

являемых требований соответствуют вспененные стекловидные материалы (пеностекло, пеносиликаты). К тому же пеностекло легко поддается механической обработке и из него можно изготавливать изделия любой формы.

В настоящее время разработка неорганических пеностеклокристаллических и пенокерамических материалов является одним из перспективных направлений в исследованиях российских и зарубежных ученых из-за их неоспоримых преимуществ: экологичности и негорючести. Для их получения используются различные виды кремнеземсодержащего сырья — как природного (опока, диатомит, трепел и др.), так и техногенного происхождения (сиштоф, побочные продукты и отходы горнодобывающих и перерабатывающих производств и пр.) [1–15].

На протяжении нескольких лет в Отделе технологии силикатных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН проводятся исследования по переработке природного и техногенного минерального сырья и защиты окружающей среды от загрязнения путем использования отходов и побочных продуктов горнопромышленных производств для получения конкурентоспособных высокоэффективных строительных материалов. В работах [16, 17] показана перспективность применения аморфного кремнезема — продукта кислотной переработки нефелина ОАО «Апатит», а также отходов обогащения руд Мурманской области для получения эффективных материалов теплоизоляционного назначения.

Целью настоящей работы являлось физико-химическое и экспериментальное обоснование получения блочных пеносиликатов с улучшенными эксплуатационными характеристиками из микрокремнезема, нефелинового концентрата и модифицирующих добавок.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве сырьевых источников для получения вспененных стекломатериалов были выбраны: микрокремнезем, получаемый при кислотной переработке нефелинового концентрата, с удельной поверхностью 213.52 м<sup>2</sup>/г, насыпной плотностью 255 кг/м<sup>3</sup>, нефелиновый концентрат с удельной поверхностью 0.55 м<sup>2</sup>/г, насыпной плотностью 1310 кг/м<sup>3</sup>, гидроксид натрия (ГОСТ Р 55064-2012), используемый для получения жидкостекольной композиции, мел марки МТД-2В, используемый в качестве газообразователя, и гипс строительный марки Г-4, проявляющий свойства отвердителя в исследуемой системе. Их суммарное количество составляло 8–10 мас. %. Химический состав основных сырьевых материалов представлен в табл. 1.

Состав шихты для получения пеносиликатного материала, мас. %: микрокремнезем 51–53, оксид натрия 13 (в виде 45% раствора NaOH), нефелиновый концентрат 26, и модифицирующие добавки 8–10.

Пеноматериалы получали вспениванием приготовленной жидкостекольной композиции на основе кремнеземсодержащего компонента, раствора NaOH, минерального наполнителя — нефелинового концентрата и модифицирующих добавок. Компоненты шихты дозировали и тщательно перемешивали, добавляли гидроксид натрия в виде 45% водного раствора, полученную суспензию активировали при 90–95°C в течение

ние 5 мин. Методом пластического формования готовили образцы цилиндрической формы, которые укладывали в керамические разъёмные формы. После сушки в воздушно-тепловых условиях образцы подвергали вспучиванию при температуре 650–725°C с постепенным нагревом печи со скоростью 8.4°C/мин и выдержкой в течение 25 мин. Затем резко охлаждали на 130–150°C в течение 5 мин с последующим медленным снижением температуры до комнатной.

Физико-технические и теплофизические свойства пеностекольных материалов из кремнеземсодержащего сырья определялись и оценивались по общепринятым в пеностекольной практике методикам [16]. Для определения коэффициента теплопроводности использовался электронный измеритель теплопроводности ИТП-МГ 4. Рентгенофазовый анализ проводился на приборе Shimadzu. Исследование микроструктуры проводилось на оптическом микроскопе МБС-10, камера moticam 2500 5.0 M Pixel USB 2.0 1-401480 с обработкой при помощи программы Motic Images Plus 2.0 ML. ИК спектры пеносиликатов на основе микрокремнезема снимались на Фурье ИК спектрометре Nicolet 6700 FTIR.

Критерием оценки качества блочных пеноматериалов были выбраны плотность, прочность на сжатие, водопоглощение, теплопроводность и структура (размеры и равномерность распределения пор, толщина межпоровых перегородок) изделия, а критерием оптимизации — компонентное содержание масс и технологические режимы получения.

Анализ литературных источников показал, что для пористых теплоизоляционных материалов оптимальной считается структура, состоящая из полидисперсных по размеру равномерно распределённых пор с глянцевой поверхностью припорового слоя, разделённых тонкими плотными одинаковыми по сечению межпоровыми перегородками [18]. Наличие такой структуры обеспечивает получение эффективных теплоизоляционных изделий.

Для достижения оптимальной структуры вспененных материалов применяют различные подходы. Например, использование сырья различной дисперсности. Из литературных источников известно, что применение исходных материалов различной крупности позволяет регулировать структуру и свойства пеносиликатов. Т.К. Углова в своей статье утверждает, что наиболее равномерная структура формируется из смесей разной крупности. Более крупные частицы играют роль своеобразного каркаса, а мелкая и жидкая составляющая равномерно распределяется в массе пеносиликата [18]. Исходя из этого, для синтеза пеносиликатов были использованы сырьевые материалы различного фракционного состава, соотношение порошков подбиралось эмпирическим путем. В качестве компонентов шихты помимо микрокремнезема использовали нефелиновый концентрат двух фракций: 0.315 мм и 0.1 мм в соотношении 1 : 1.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате исследований взаимосвязей состава шихты, температурно-временного режима, структуры и свойств образцов пеносиликатных материалов на основе кремнеземсодержащих отходов и нефелинового концентрата различной крупности подобраны условия их получения: гидротермальная обработка при 90–95°C в течение 5 мин и вспенивание при 675–700°C в течение 25 мин.

Указанные условия позволили получить блочный пеноматериал с плотностью 0.28–0.30 г/см<sup>3</sup>, прочностью при сжатии 1.50–1.55 МПа и теплопроводностью 0.059 Вт/м К, что указывает на возможность применения материала как теплоизоляционного. Однако недостаточно равномерная структура и относительно низкая устойчивость к воде требует проведения дополнительных исследований.

Вместе с тем получение качественного вспененного материала возможно регулированием свойств жидкостекольной композиции, заключающимся в ее модифицирова-

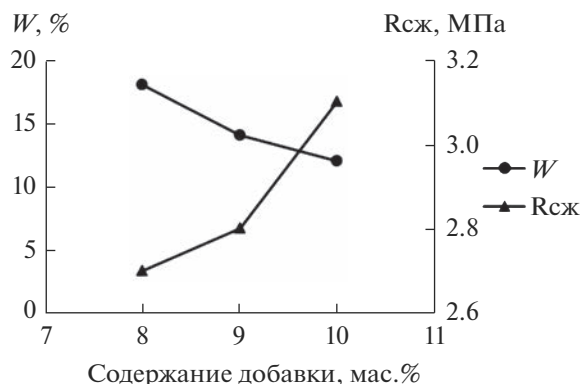
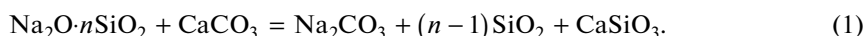


Рис. 1. Зависимость водопоглощения и прочности при сжатии пеносиликатов от количества смеси мела и гипса.

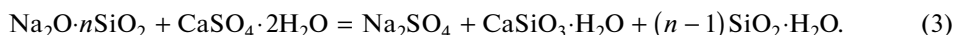
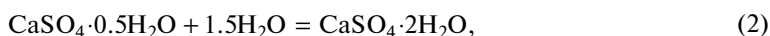
нии путем введения добавок. Многие добавки, оказывают упорядочивающее действие на макро- и микроструктуру за счет возможного проникновения и распределения в пустотах кристаллической структуры материала и повышают физико-механические показатели [19–21].

Согласно исследованиям Н.В. Давыденко и А.А. Бакатовича, введение в жидкое стекло двухкомпонентной добавки, состоящей из мела и гипса, приводит к образованию значительного количества водостойкого остатка и соответственно снижению показателя водопоглощения материала [22]. Авторами отмечено синергетическое действие этих двух компонентов на свойства силикатных композиций.

При добавлении мела к жидкому стеклу образуется пастообразная масса, которая в результате образования силиката кальция и выделения коллоидного кремнезема (уравнение (1)) на воздухе превращается в твердый монолитный камень.



При добавлении гипса происходит ускорение процесса твердения жидкого стекла за счет гидратации гипса и, следовательно, обезвоживания щелочного силиката (уравнения (2), (3)).

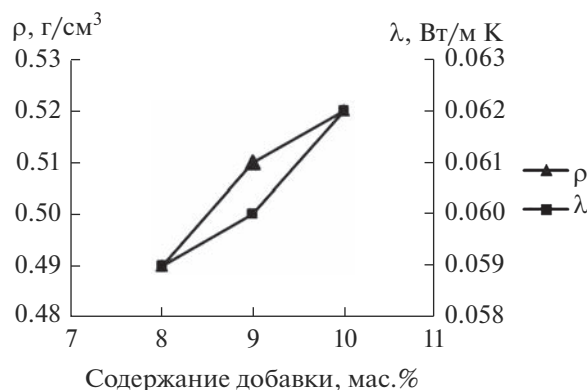


Учитывая вышеизложенное, с целью улучшения эксплуатационных свойств, в частности обеспечения водостойкости силикатных композиций, в исследованиях в состав шихты вводили модифицирующие добавки в виде смеси мела и гипса в соотношении 3 : 1.

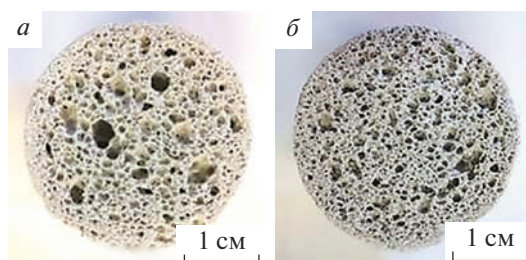
Некоторые результаты исследования технических характеристик вспененных материалов, полученных при оптимальных условиях, отражены на рис. 1 и 2.

В ходе проведенных исследований установлено, что введение в состав исходной шихты смеси мела и гипса вызывает снижение водопоглощения вспененных образцов. Причем при дозировке смеси в количестве 10 мас. % обеспечивается увеличение водостойкости образцов в 2–3 раза по сравнению с образцами, не содержащими модифицирующих добавок.

Существенное влияние оказывает введение добавок и на прочностные характеристики образцов. Содержание в силикатной композиции 10% смеси мела и гипса способствует увеличению прочности при сжатии на 15% в сравнении с образцами с минимальным количеством добавки (8%) и в два раза в сравнении с образцами без добавок.



**Рис. 2.** Зависимость плотности и коэффициента теплопроводности пеносиликатов от количества смеси мела и гипса.



**Рис. 3.** Макроструктура блочных пеносиликатов без добавок (а) и с добавкой смеси мела с гипсом (б).

Однако, исходя из роста плотности и коэффициента теплопроводности, следует отметить нецелесообразность дальнейшего увеличения в шихте количества двухкомпонентной добавки.

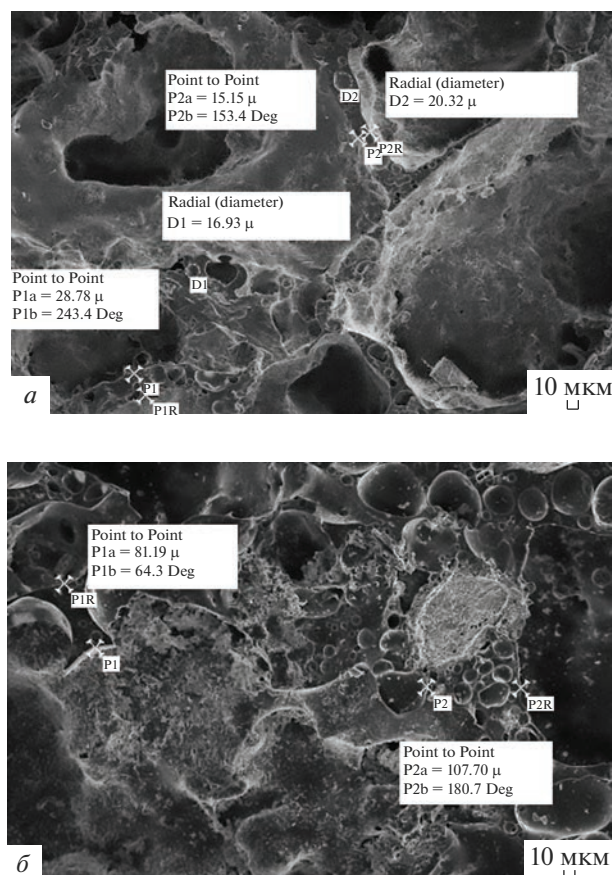
Одной из основных задач современного материаловедения, на основе которой базируется процесс создания новых материалов и улучшения свойств уже существующих, является изучение структурных характеристик пеноматериалов. Варьирование составом, в том числе введением модифицирующих добавок, и технологическими параметрами синтеза позволяет создать условия для улучшения структуры пеностекольных материалов, способствующей повышению эксплуатационных характеристик.

На рис. 3 представлены срезы полученных пеносиликатов. Визуальный анализ макроструктуры образцов показал, что при использовании модифицирующих добавок формируется структура с более равномерно распределенными по объему порами. Такая структура вспененного стекловидного материала является наиболее оптимальной с точки зрения оценки качества и технических свойств пеностекла.

На рис. 4 приведены микрофотографии структуры блочных пеносиликатных материалов.

Анализ микрофотографий среза образцов, вспененных при температуре 700°C, показал, что пористая структура состоит из крупных пор размером 100–300 мкм и мелких пор, заключенных в перегородках. В пеносиликате без активной добавки толщина





**Рис. 4.** Микрофотографии структуры пеносиликатных материалов на основе кремнеземсодержащих отходов и нефелинового концентрата (а) и с добавкой смеси мела с гипсом (б).

межпоровой перегородки варьирует от 15 до 29 мкм. Толщина перегородок с добавкой мела и гипса в среднем составляет 81–108 мкм, а размеры микропор — 5–20 мкм.

Вместе с тем электронно-микроскопическое исследование подтвердило наличие большого количества замкнутых пор сферической формы относительно равномерно расположенных в образцах на основе кремнеземсодержащих отходов и нефелинового концентрата со смесью мела и гипса. Для образцов без добавок характерна более крупная пористость с хаотично распределенными по объему порами различной формы и разной толщины межпоровыми перегородками. Этот фактор в значительной степени предопределяет улучшение технических характеристик вспененных материалов, что согласуется с полученными результатами (рис. 1, 2).

На рис. 5 представлен ИК спектр пеносиликата на основе кремнеземсодержащих отходов и нефелинового концентрата с добавкой смеси мела с гипсом.

По результатам анализа ИК-спектроскопии (рис. 5) в образцах высокопористых пеностекольных материалов полосу в области  $740\text{--}800\text{ см}^{-1}$  можно связать с образованием кольцевых структур из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  в решетке неостровных силикатов. Из кольцевых сочленений может слагаться как структура каркасных силикатов, так и

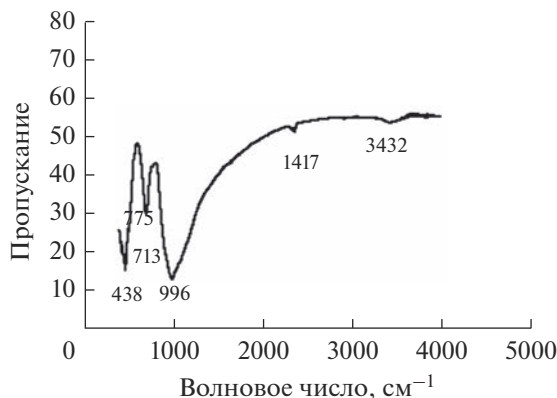
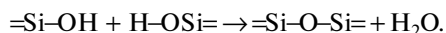


Рис. 5. ИК-спектр образца пеноматериала.

структура силикатов с меньшей степенью полимеризации тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ . Так, относительно слабовыраженный максимум поглощения при  $760\text{--}780\text{ см}^{-1}$  относится к четырехчленным кольцам из четырех тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ . Незначительные по интенсивности полосы поглощения в области  $3300\text{--}3800\text{ см}^{-1}$  характеризуют валентные колебания ОН-группы, а полосы поглощения в области  $1250\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  — деформационные колебания ОН-группы. Т.е. можно отметить, что в образцах наряду с обычными гидросиликатами натрия происходит образование полимерных соединений.

В литературе [23] описана возможность полимеризации силикатов натрия с получением линейных и циклических производных за счет образования силаксановых связей по реакции:

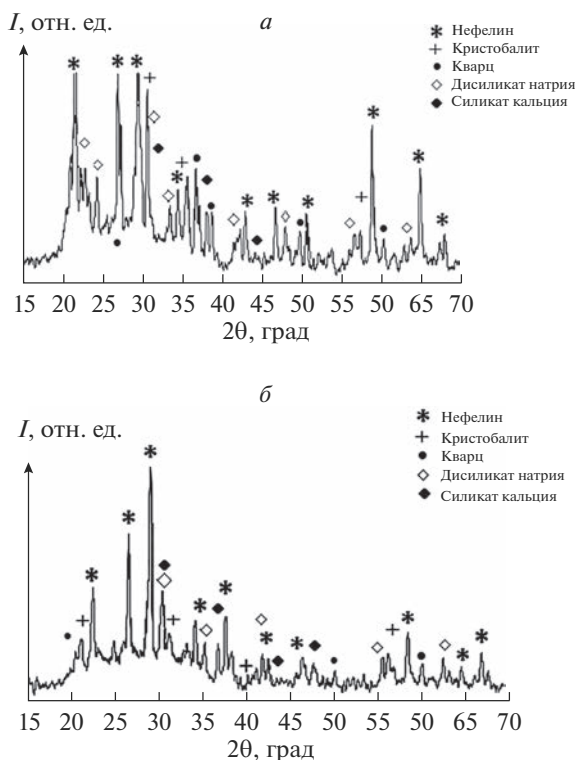


Очевидно, что эта реакция имеет место при синтезе образцов вспененного материала из высокомолекулярной жидкостекольной композиции с образованием полимерных соединений линейной структуры, что является предопределяющим фактором повышения водостойкости и прочностных характеристик.

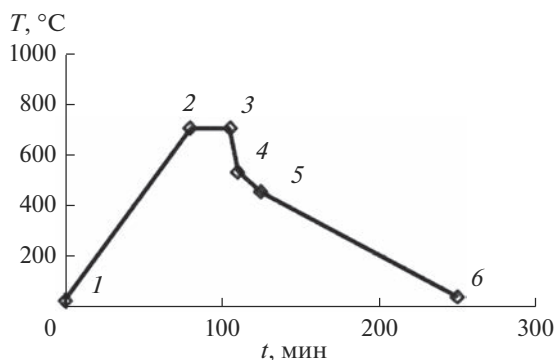
Рентгенофазовым анализом образцов подтверждается наличие аморфной фазы в материале, более высокое содержание которой, наблюдается в образцах без функциональных добавок (рис. 6).

В образцах после термообработки нефелин с соответствующими дифракционными максимумами ( $d = 3.86, 3.26, 3.01, 1.56\text{ \AA}$ ) сохраняется в виде реликта, присутствуют кристобалит ( $d = 4.15, 2.83, 1.64\text{ \AA}$ ), кварц ( $d = 4.24, 1.81, 1.53\text{ \AA}$ ). В результате термообработки смеси кремнеземсодержащего материала с гидроксидом натрия образуются силикаты натрия, рефлексы которых фиксируются на рентгенограммах образцов ( $d = 2.84, 2.56, 2.42$ ), а также в небольших количествах присутствуют силикаты кальция ( $d = 3.95, 2.92, 2.41\text{ \AA}$ ). Вместе с тем высокая интенсивность и наложение рефлексов нефелина на рефлексы перечисленных минералов с малой интенсивностью затрудняют интерпретацию рентгенограмм.

По всей видимости, обеспечение удовлетворительных физико-технических свойств образцов с модифицирующей добавкой происходит за счет совершенствования их структуры и увеличения толщины межпоровой перегородки.



**Рис. 6.** Рентгенограмма пеносиликатов на основе кремнеземсодержащих отходов и нефелинового концентрата (*a*) и с добавкой смеси мела с гипсом (*б*).



**Рис. 7.** Температурно-временной режим синтеза блочного пеносиликата: 1 – загрузка, 1–2 – нагрев, 2–3 – вспенивание, 3–4 – охлаждение, 4–5, 5–6 – отжиг и охлаждение; 6 – выгрузка.

Проведенные исследования позволили подобрать оптимальные технологические параметры и температурно-временные режимы синтеза теплоизоляционных изделий с максимальной однородностью структуры, а также предложить принципиальную схему их получения (рис. 7).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований показана возможность синтеза эффективных неорганических пористых стекломатериалов из техногенного и природного сырья. Выявлена целесообразность введения в шихту модифицирующих добавок в виде смеси мела и гипса в соотношении 3 : 1. Введение последних приводит к формированию более равномерной мелкопористой структуры и обеспечивает удовлетворительные значения физико-технических свойств.

Модифицирование составов на основе микрокремнезема и нефелинового концентрата позволило получить блочные пеносиликаты с плотностью 0.49–0.52 г/см<sup>3</sup>, прочностью 2.7–3.10 МПа, пониженным значением теплопроводности 0.059–0.062 Вт/м К, водопоглощением 12–18%.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов К.С.* Структурообразование в системе  $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--H}_2\text{O}$  при синтезе пеностеклокерамики экструзионным методом // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 3. С. 304–310.
2. *Гольцман Б.М., Яценко Е.А., Комунжиева Н.Ю., Яценко Л.А.* Влияние плавней на процесс синтеза пористых материалов на основе природного силикатного сырья // Стекло и керамика. 2020. № 6. С. 46–50.
3. *Вайсман Я.И., Глушанкова И.С., Кетов Ю.А., Рудакова Л.В., Красновских М.П.* Утилизация сернисто-щелочных отходов переработкой в ячеистый силикатный материал // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 10. С. 24–27.
4. *Кутугин В.А., Лотов В.А., Губанов А.В., Курсилев К.В.* Пористые изделия с жесткой структурой на основе природного аморфного кремнезема // Стекло и керамика. 2018. Т. 91. № 1. С. 13–18.
5. *Гольцман Б.М., Яценко Е.А., Комунжиева Н.Ю., Геращенко В.С.* Синтез пеностекла на основе природного кремнеземистого сырья-опоки // Техника и технология силикатов. 2019. Т. 26. № 4. С. 102–105.
6. *Жималов А.А., Никишонкова О.А., Спиридонов Ю.А., Кособудский И.Д., Викулова М.А.* Физико-химические исследования альтернативных сырьевых материалов – опок для производства пеностекла и пеноматериалов // Стекло и керамика. 2018. № 10. С. 15–18.
7. *Мирюк О.А.* Термическое вспучивание силикатных композиций // Изв. вузов. Строительство. 2019. № 5. С. 53–61.
8. *Мирюк О.А.* Влияние наполнителей на свойства жидкостекольных композиций // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 51–56.
9. *Vaisman I., Ketov A., Ketov I.* Cellular glass obtained from non-powder preforms by foaming with steam // Ceramics International. 2016. V. 42. № 14. P. 15261–15268.
10. *Ерофеев В.Т., Родин А.И., Кравчук А.С., Ермаков А.А.* Физико-механические и теплофизические свойства пеностеклокерамики на основе кремнеземсодержащей породы // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. № 5. С. 8–15.
11. *Орлов Г.А.* Способ получения шихты для пеностеклокерамики. Пат. РФ 2701838. Заявл. 17.08.2018. Оpubл. 01.10.2019. Бюл. № 28.
12. *Lei Han, Faliang Li, Haijun Zhang, Longhao Dong, Yuantao Pei, Qing Zhu, Wenhao Wu, Quanli Jia, Shaowei Zhang.* Low-temperature preparation of porous diatomite ceramics via directgelcasting using melamine and boric acid as cross-linker and sintering agent // Ceramics International. 2019. № 45. P. 24469–24473.
13. *Arianit A. Reka, Blagoj Pavlovski, Petre Makreski.* New optimized method for low-temperature hydrothermal production of porous ceramics using diatomaceous earth // Ceramics International. № 2017. V. 43. P. 12572–12578.
14. *Мелконян Р.Г., Суворова О.В., Макаров Д.В.* Использование техногенного сырья горных предприятий Мурманской области в производстве стекол и стеклокристаллических материалов // Физика и химия стекла. 2018. № 3. Т. 44. С. 315–323.
15. *Минько Н.И., Добринская О.А., Булгаков А.С.* Технологические особенности использования вторичных продуктов в производстве силикатных материалов // Физика и химия стекла. 2018. № 3. Т. 44. С. 308–314.
16. *Манакова Н.К., Суворова О.В., Макаров Д.В.* Влияние минеральных добавок на структуру и свойства теплоизоляционных материалов на основе кремнеземсодержащего сырья // Стекло и керамика. 2021. № 8. С. 35–40.
17. *Манакова Н.К., Суворова О.В.* Способ получения пеносиликатного материала. Пат. РФ 2703032. Заявл. 05.02.19; Оpubл. 15.10.2019. Бюл. № 29.

18. Углова Т.К., Новосельцева С.Н., Татаринцева О.С. Экологически чистые теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла // Строительные материалы. 2010. № 11. С. 44–46.
19. Kazmina O.V., Tokareva A.Y., Vereshchagin V.I. Using quartzofeldspathic waste to obtain foamed glass material // Resource-Efficient Technologies. 2016. № 2. Н. 23–29.
20. Лотов В.А., Кутугин В.А. Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций / Стекло и керамика. 2008. № 1. С. 6–10.
21. Леонович С.Н., Шукин Г.Л., Беланович А.Л., Савенко В.П., Карпушенков С.А. Формирование пористой структуры силикатных теплоизоляционных материалов // Строительные материалы. 2012. № 4. С. 84–86.
22. Давыденко Н.В., Бакатович А.А. Повышение водостойкости жидкого стекла, применяемого в качестве вяжущего при производстве теплоизоляционных костросоломенных плит // Вестник полоцкого государственного университета. Серия А. 2015. № 8. С. 71–75.
23. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Высшая шк. 1982. 228 с.

## СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА В ОТНОШЕНИИ Cs<sup>+</sup> И Sr<sup>++</sup> МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕНОСФЕР ЛЕТУЧИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ

© 2023 г. Е. А. Кутихина<sup>1</sup>, \*, Е. В. Мазурова<sup>1</sup>, О. В. Буйко<sup>2</sup>,  
Т. А. Верещагина<sup>1</sup>, А. Г. Аншиц<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, “Красноярский научный центр СО РАН”,  
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

\*e-mail: kutikhina@icct.ru,

Поступила в редакцию 12.08.2022 г.

После доработки 10.10.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Изучено влияние условий гидротермального синтеза (температура, длительность, перемешивание), состава и предсинтетической обработки узких фракций ценосфер летучих энергетических зол, выполняющих функцию темплата и источника Si и Al, на получение микросферических цеолитных материалов заданного структурного типа в системе Na<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O–(SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>стекло</sub> двух мольных составов. Продукты синтеза охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа и низкотемпературной адсорбции азота, изучены их сорбционные свойства в отношении Cs<sup>+</sup> и Sr<sup>2+</sup>. Выявлены факторы, способствующие преимущественному формированию цеолита NaX структурного типа фожазит. Установлено, что цеолитные продукты на основе ценосфер с содержанием стеклофазы около 95 мас. % демонстрируют наиболее высокие сорбционные параметры, включая максимальную емкость по Cs<sup>+</sup> и Sr<sup>2+</sup> – до 250 и 180 мг/г, коэффициент распределения – порядка 10<sup>4</sup> и 10<sup>6</sup> мл/г, степень извлечения – 99.1 и 99.9% соответственно.

**Ключевые слова:** гидротермальный синтез, ценосферы, фожазит, жисмондин, цеолитные сорбенты, радиоактивные отходы

**DOI:** 10.31857/S0132665122600352, **EDN:** NRSIFT

### ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты – это микропористые гидратированные алюмосиликаты каркасного строения с общей формулой Me<sub>2/n</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xSiO<sub>2</sub>·yH<sub>2</sub>O, где Me – катион щелочного ( $n = 1$ ) или щелочноземельного металла ( $n = 2$ ) [1–3]. Такие свойства цеолитов, как высокая термостабильность, однородная кристаллическая структура, большая площадь поверхности, способность к ионному обмену, селективность и наличие кислотных центров делают их подходящими для широкого спектра промышленных процессов. Так, цеолиты находят применение в качестве ионообменников, адсорбентов, селективных гетерогенных катализаторов в нефтехимической и тонкой химической промышленности, носителей для доставки лекарственных веществ и др. [4–6]. Природные цеолиты (клиноптилолит, шабазит, морденит, жисмондин) уже более 20 лет используются в мире для очистки водных радиоактивных отходов от <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>90</sup>Co, тория, урана и

других радиоизотопов [7, 8] с возможностью иммобилизации сорбированных радионуклидов в алюмосиликатной матрице на основе минералоподобных фаз (поллуцит, полевой шпат) [9–11].

Цеолиты синтезируются в гидротермальных условиях исходя из чистых химических реактивов [12], природных и техногенных алюмосиликатных материалов [13], глин [14] и алюмосиликатных стекол [15]. В качестве дешевого и доступного алюмосиликатного сырья рассматриваются также летучие золы от сжигания угля [16, 17].

Наряду с этим, для повышения эффективности функционирования цеолитов разрабатываются способы создания в объеме цеолита дополнительных пор большего размера – мезо- (2–50 нм) и/или макропор (>50 нм) [18]. С точки зрения получения цеолитных материалов с микро/макропористой структурой представляют интерес микросферические стеклокристаллические полые образования с монолитной или пористой стенкой, присутствующие в составе летучих зол от сжигания угля и известные как ценосферы [19–21]. Основанием для их использования в синтезе низкомолекулярных цеолитов в качестве источника кремния и алюминия является высокое (до 95 мас. %) содержание стеклофазы с массовым соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в диапазоне 1.2–3.4, соответствующим аналогичной величине для цеолитов, полевых шпатов и фельдшпатоидов [22–25]. Применительно к процессам сорбции из жидких сред пористая структура такого типа способствует облегчению доступа адсорбтива к микропористому нано-/микроразмерному цеолитному компоненту за счет его распределения на внешней поверхности сферического полого темплата или внутренней поверхности макроразмерных полостей различного типа – от макропор в оболочке ценосфер диаметром 5–20 мкм до монополости ( $D_{\text{макро}} \sim 100\text{--}200$  мкм) и поликамерных пустот ( $D_{\text{макро}} \sim 20\text{--}60$  мкм) в ценосферах кольцевого и сетчатого строения соответственно [19–21].

Ранее показано, что в зависимости от состава реакционных сред и условий синтеза (температура, длительность, концентрация щелочи, отношение “жидкое/твердое”) стеклофаза ценосфер в гидротермальных условиях претерпевает превращение в цеолиты разных структурных типов, включая NaX (FAU, JCPDS 12-0228), NaA (LTA, JCPDS 43-0142), различные модификации цеолита типа жисмондина, преимущественно NaP1 (GIS, JCPDS 40-1464), шабазит (CHA, JCPDS 12-0194), анальцит (ANA, JCPDS 19-1180) и/или гидроксисодалит (JCPDS 11-401) [22, 23]. Среди перечисленных цеолитов в качестве индивидуальных фаз получены лишь цеолиты NaP1 [22] и анальцит [25]. Продемонстрирована перспективность использования микросферических цеолитных материалов на основе фазы NaP1 для сорбционного извлечения из водных радиоактивных отходов катионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  с последующей фиксацией сорбированных катионов в фазах поллуцита и Sr-анортита при термическом воздействии на  $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$ -обменные формы цеолита [24, 26]. Данные по ионообменным свойствам цеолитных продуктов других составов отсутствуют.

Наряду с этим, представляет интерес синтез на основе ценосфер монофазного цеолита типа фожазит, поскольку этот крупнопористый цеолит ( $D_{\text{пор}} \sim 7.4$  Å) также может быть перспективным в сорбции крупных катионов, в том числе катионов цезия ( $r = 1.7$  Å) [27]. Ранее полученные результаты показали, что статические условия синтеза способствуют преимущественной кристаллизации микросферического цеолита NaX с локализацией цеолитной фазы на внешней поверхности микросфер [23]. Можно ожидать, что предсинтетическая перфорация стенки ценосфер, обеспечивающая доступ реакционной среде во внутренний объем полых глобул с определенным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , будет определяющим фактором формирования целевой цео-

**Таблица 1.** Макроэлементный и фазовый состав (мас. %) исходных ценосфер

| Обра-<br>зец | Фракция,<br>мм | $\rho$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $D_{\text{ср}}$ ,<br>мкм | Кажущаяся<br>толщина<br>оболочки,<br>мкм | Макроэлементный<br>состав |                         |                         | $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ | $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{ст.}}$ | Фазовый состав |        |         |            |
|--------------|----------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------|--------|---------|------------|
|              |                |                               |                          |                                          | $\text{SiO}_2$            | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |                                                        |                                      | кварц          | муллит | кальцит | стеклофаза |
| 1*           | −0.18 + 0.16   | 0.38                          | 170                      | 6.9                                      | 67.6                      | 21.0                    | 3.2                     | 3.1                                                    | 2.6                                  | 3.4            | 0.8    | 0.5     | 95.4       |
| 2**          | −0.25 + 0.2    | 0.44                          | 224                      | 13.0                                     | 56.2                      | 38.1                    | 1.7                     | 7.1                                                    | 6.0                                  | 2.4            | 40.3   | 0.1     | 57.2       |

\* Кольцевое строение. \*\* Сетчатое строение.

литной фазы как на внешней, так и внутренней поверхности макроразмерных полостей ценосфер в статических условиях синтеза.

Цель работы — определение условий получения микросферических цеолитных материалов с преимущественным формированием цеолита одного типа с использованием в качестве темплата и источника Si и Al узких фракций ценосфер двух морфологических типов разного состава и изучение ионообменных свойств цеолитных продуктов в отношении катионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза цеолитов использовали: натрий гидроокись, “ч. д. а.”, ГОСТ 4328-77. Для травления ценосфер использовали: кислота соляная HCl, “х. ч.”, ГОСТ 3118-77; аммоний фтористый  $\text{NH}_4\text{F}$ , “ч. д. а.”, ГОСТ 4518-75. Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

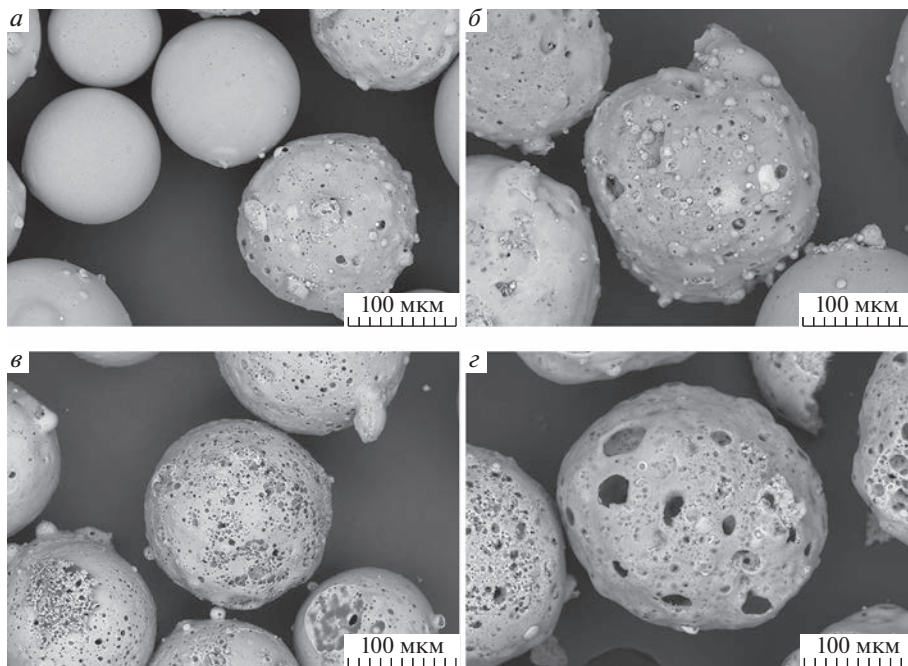
В качестве сферического темплата и источника кремния и алюминия использовали две узкие фракции ценосфер, выделенные из концентрата ценосфер летучих зол, полученных от промывленного пылевидного сжигания каменного угля Кузнецкого бассейна на Томь-Усинской ГРЭС (табл. 1, образец 1; рис. 1а) и каменного угля Экибастузского бассейна на Рефтинской ГРЭС (табл. 1, образец 2; рис. 1б). Учитывая, что в гидротермальном синтезе цеолитов принимает участие в основном алюмосиликатная стеклофаза [23], то в дальнейшем ценосферы обозначены как  $(\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ .

Выделение узких фракций ценосфер проводили с использованием технологической схемы [19–21, 28], включающей стадии аэродинамического разделения, гранулометрической классификации, магнитной сепарации, гидростатического отделения разрушенных и перфорированных глобул.

Для каждой полученной узкой фракции были определены следующие физико-химические параметры: химический и фазовый составы, насыпная плотность, распределение по размерам, средний диаметр глобул, кажущаяся толщина оболочки, содержание глобул определенного морфологического типа. Подробные методики определения этих параметров, включая контроль чистоты выделенных фракций, приведены в работах [19–21, 28].

Макроэлементный и фазовый состав исходных ценосфер приведены в табл. 1. Отличительной особенностью этих фракций является существенное различие в содержании стеклофазы и фазы муллита, величине отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в стекле и в стеклокристаллическом материале в целом, а также строении глобул. Для ценосфер образца 1 характерно наличие одной полости и плотной или пористой оболочки кольцевого





**Рис. 1.** РЭМ снимки узких фракций ценосфер. *а* — образец № 1; *б* — образец № 2 (до травления в HF) (кольцевое строение). *в* — образец № 1; *з* — образец № 2 (после травления в HF) (сетчатое строение).

строения, а ценосферы образца 2 представляют собой поликамерные глобулы с пористой стенкой (сетчатое строение) (рис. 1*а, б*). Ожидается, что присутствие муллита в составе ценосфер, который не подвергается превращению в условиях синтеза цеолитов [23], способствует повышенной прочности гранул конечного продукта с сохранением формы темплата-прекурсора и образованию дополнительных микро-/мезопор за счет растворения стеклофазы в межкристаллитном пространстве.

Для получения микросфер с доступной внутренней полостью было проведено кислотное травление узких фракций ценосфер реагентом на основе плавиковой кислоты согласно методике [29]. На рис. 1*в, з* представлены микрофотографии узких фракций ценосфер после травления в HF. Как и ожидалось, в результате такой обработки сформировались сквозные макропоры в оболочке ценосфер как кольцевого, так и сетчатого строения, которые обеспечивают ее проницаемость для реагентов и увеличение площади контакта алюмосиликатного стекла ценосфер с реакционной средой в процессе синтеза.

#### *Синтез цеолитов*

Синтез цеолитных сорбентов проводили в автоклаве “BELUGA” (Premex AG, Швейцария) в процессе гидротермальной обработки при температуре от 80 до 150°C и аутогенном давлении системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$  двух мольных составов  $1.0\text{SiO}_2/0.18\text{Al}_2\text{O}_3/2.2\text{Na}_2\text{O}/100\text{H}_2\text{O}$  (Состав 1) и  $1.0\text{SiO}_2/0.4\text{Al}_2\text{O}_3/2.7\text{Na}_2\text{O}/120\text{H}_2\text{O}$  (Состав 2) при отношении жидкое (ж)/твердое (т) = 6.6/1 (по объему), полученной путем добавления ценосфер (табл. 1) к 100 мл раствора 2.5 М NaOH, и перемешивании со скоростью 50 об./мин или без перемешивания. Время синтеза от 24 до 72 ч.

*Методы исследования*

Электронно-микроскопические исследования образцов и определение элементного состава их поверхностей осуществляли с помощью настольного растрового электронного микроскопа (РЭМ) ТМ-4000 (Hitachi, Япония), оборудованного системой микроанализа Bruker, включающей энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (ЭДС) с детектором XFlash 430H и программным обеспечением QUANTAX 70. Рентгенодифракционные спектры поликристаллических образцов регистрировали при комнатной температуре на порошковых дифрактометрах ДРОН-3 (Россия) и PANalytical X'Pert PRO MPD (Нидерланды) с твердотельным детектором PIXcel и вторичным графитовым монохроматором для  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения в интервале  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $120^\circ$  со скоростью  $1^\circ/\text{мин}$ . Количественный фазовый состав определяли путем обработки порошковых дифрактограмм с использованием формализма Ритвельда [30] и метода минимизации производной разности [31], позволяющего проводить полно-профильный анализ кристаллических компонентов порошковой дифрактограммы с оптимизацией структурных параметров и фазовых концентраций независимо от кривой фона. Текстуальные характеристики полученных образцов определяли на сорбционном анализаторе пористости и удельной поверхности NOVA 3200e (Quantachrome Instruments, США) методом низкотемпературной адсорбции азота (чистота 99.999%; марка 5.0) при 77 К в интервале  $P/P_0 = 0.01-0.99$ . Расчет площади удельной поверхности осуществляли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [32] с корректировкой интервала  $P/P_0$  в соответствии с методом, учитывающим наличие микропор, регламентируемым международным стандартом [33]. Анализ микропористости, а именно определение объема и удельной поверхности микропор, выполняли с помощью сравнительного t-метода с использованием уравнения Harkins–Jura [34, 35] для расчета толщины статического слоя адсорбата. Измерения проводили непосредственно на сферических полых образцах без их измельчения. Предварительно все образцы дегазировали при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 5–12 ч.

Химический состав исходных фракций ценосфер, включающий содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия и натрия, а также потери при прокаливании (п.п.п.), определяли методами химического анализа согласно ГОСТ 5382-2019 [36], устанавливающего методики определения компонентов и нормы точности выполнения анализов.

Сорбцию катионов проводили в равновесных условиях при комнатной температуре путем контактирования сорбента с раствором  $\text{CsNO}_3$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  заданной концентрации в интервале от 0.5 до 50.0 мг/л. Равновесные фазы разделяли фильтрованием, фильтрат и исходный раствор анализировали на содержание катионов металлов методом атомно-эмиссионной спектрометрии (iCap 6500 Duo, Thermo Scientific, США). В области концентраций ниже предела обнаружения методом АЭС фильтраты анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICP-MS XSeries II (Thermo Scientific, США).

Равновесную сорбционную емкость ( $A_p$ , мг/г) рассчитывали по разности концентраций в исходном и равновесном растворах согласно уравнения (1):

$$A_p = \frac{(c_0 - c_p)V}{m}, \quad (1)$$

где  $c_0$  — исходная концентрация  $\text{Me}^{n+}$  в растворе, мг/л,  $c_p$  — равновесная концентрация  $\text{Me}^{n+}$  в растворе, мг/л,  $V$  — объем исходного раствора, л,  $m$  — масса навески сорбента, г.

Изотермы сорбции были получены путем аппроксимации экспериментальных данных уравнением Ленгмюра (2) [32]:

$$A = \frac{a_m K_L C_p}{1 + K_L C_p}, \quad (2)$$

где  $A$  — количество адсорбированного  $\text{Cs}^+$  или  $\text{Sr}^{2+}$  на 1 г сорбента при равновесии, мг/г,  $a_m$  — адсорбционная емкость сорбента при насыщении, мг/г,  $K_L$  — константа уравнения Ленгмюра, л/мг,  $C_p$  — равновесная концентрация  $\text{Cs}^+$  или  $\text{Sr}^{2+}$  в растворе, мг/л.

На основании полученных данных рассчитывали такие параметры сорбции, как коэффициент распределения ( $K_D$ , мл/г) для линейной части изотермы при  $C_p < 1$  мг/л и эффективность сорбции ( $E$ , %) с использованием выражений (3, 4):

$$K_D = \frac{C_0 - C_p}{C_p} \frac{V}{m}, \quad (3)$$

$$E = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \times 100\%. \quad (4)$$

Максимальная сорбционная емкость ( $A_{\max}$ , мг/л) цеолитов в равновесных условиях была определена при исходной концентрации  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  в растворе 500 мг/л и времени сорбции 24 ч.

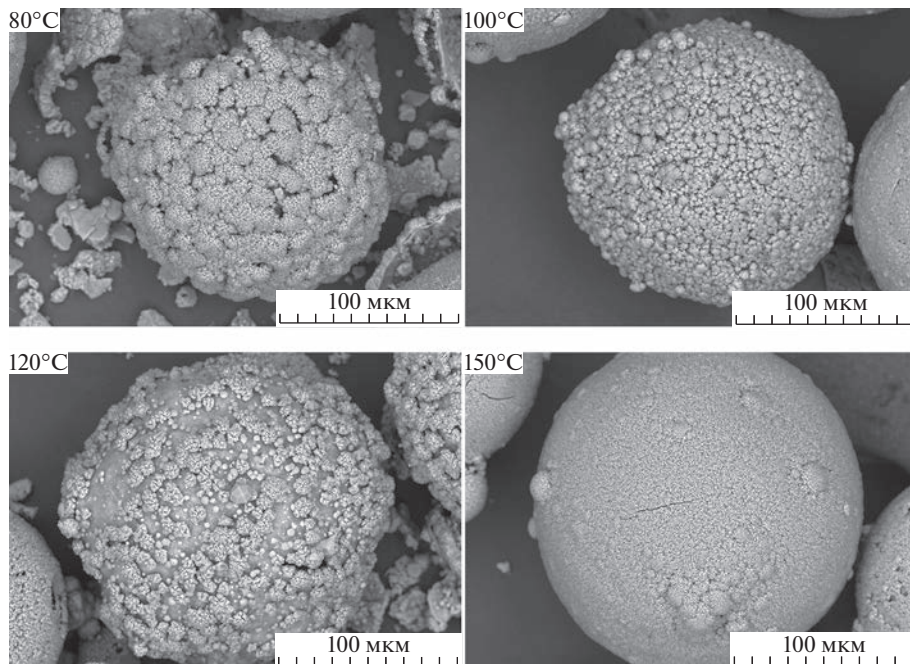
Все экспериментальные точки получены в двух параллелях, приведенные данные являются их средними величинами; относительное значение стандартного отклонения находится в пределах 6.0%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

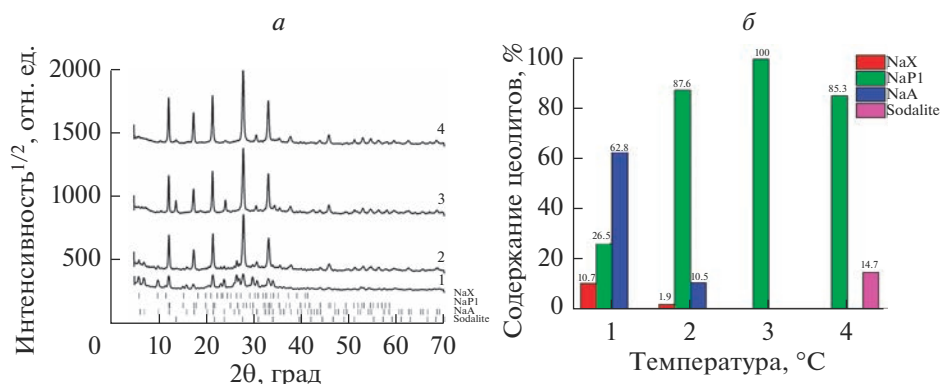
В данной работе на начальном этапе в качестве варьируемых параметров изучали влияние температуры, режима перемешивания и времени синтеза на свойства полученных продуктов при использовании неперфорированных ценосфер кольцевого строения с содержанием стеклофазы около 95 мас. % (состав 1).

На рис. 2 представлены РЭМ снимки цеолитных продуктов, полученных при различных температурах (время синтеза 24 ч) и перемешивании реакционной смеси. Как видно из представленных снимков, уже при температуре 80°C и времени контакта 24 ч протекает лишь частичная цеолитизация внешней поверхности ценосфер (рис. 2а). По данным РФА продукт синтеза, полученный при 80°C, представляет собой смесь не до конца сформированных цеолитов различных структурных типов, среди которых основной является фаза NaA (рис. 3). С ростом температуры преобладает фаза цеолита NaP1 со структурой жисмондина тетрагональной модификации (в дальнейшем — NaP1) с выходом 100% при температуре 120°C. Максимальной удельной поверхностью и объемом микропор обладает образец, полученный при температуре 120°C ( $S_{\text{уд}} = 57 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{микропор}} = 0.004 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

Результаты изучения влияния времени синтеза на состав полученных цеолитов приведены на рис. 4. При проведении синтеза в течение 24 ч образец плохо окристаллизован, пики неярко выражены. При увеличении времени синтеза до 48 и 72 ч наблюдается появление четких рефлексов, указывающих на образование смеси цеоли-



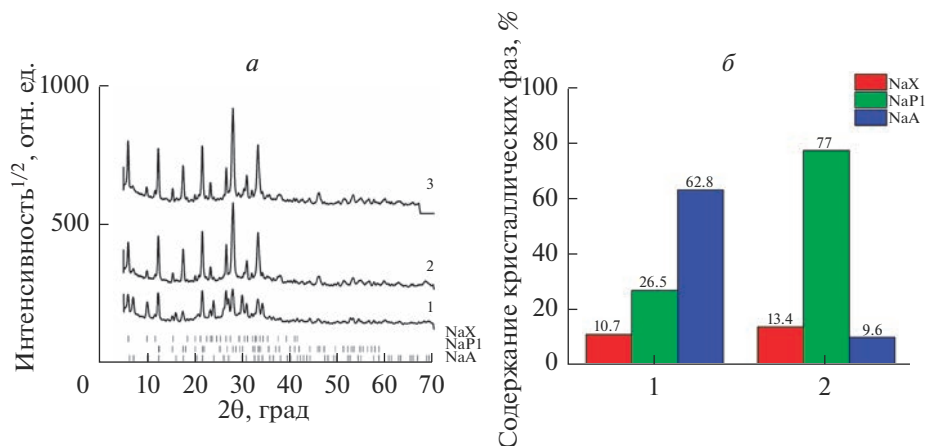
**Рис. 2.** РЭМ снимки цеолитных продуктов, полученных при различных температурах из неперфорированных ценосфер кольцевого строения при перемешивании.



**Рис. 3.** Дифрактограммы продуктов синтеза на основе неперфорированных ценосфер кольцевого строения (а) и состав цеолитных фаз в зависимости от температуры синтеза (б) (1 – 80, 2 – 100, 3 – 120, 4 – 150°C).

тов NaX, NaA и NaP1 (рис. 4а), в которой фаза NaP1 является основной цеолитной фазой (рис. 4б).

Таким образом, при использовании неперфорированных ценосфер с содержанием стеклофазы около 95 мас. % в условиях перемешивания реакционной смеси в большинстве случаев наблюдается одновременное образование цеолитов нескольких



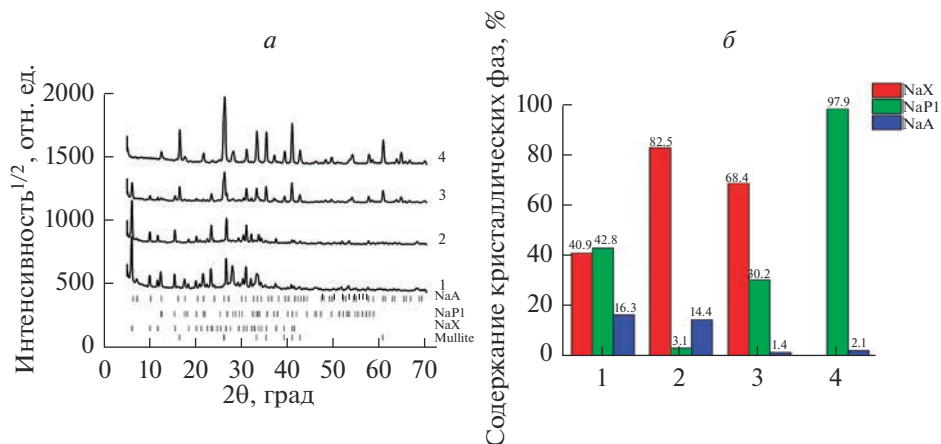
**Рис. 4.** Дифрактограммы продуктов синтеза на основе неперфорированных ценосфер кольцевого строения при 80°C (а) и состав цеолитных фаз в зависимости от времени синтеза (б) (1 – 24 ч, 2 – 48 ч, 3 – 72 ч).

структурных типов с преимущественной кристаллизацией цеолита структурного типа жисмондин. Соотношение между отдельными цеолитными фазами изменяется в зависимости от продолжительности синтеза и температуры процесса.

Как было показано ранее [23], возможность кристаллизации фазы структурного типа NaX может быть реализована в обогащенных по кремнию реакционных средах с отношением  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{ат.}} > 1.1$ , которое должно превышать аналогичную величину для цеолита данного типа [37]. Учитывая, что в стеклофазе кольцевых и сетчатых ценосфер величина  $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{ат.}}$  составляет 2.6 и 6.0 соответственно, можно ожидать создания требуемых локальных концентраций Si и Al в реакционных средах путем проведения синтеза в статических условиях без перемешивания. Можно предположить, что при заполнении реакционным раствором внутреннего объема ценосфер с перфорированной оболочкой также будут создаваться условия, близкие к статическим. В этом случае рост цеолитных кристаллов будет происходить как на внутренней поверхности глобул, так и на внешней.

Для проверки данного предположения была проведена гидротермальная обработка ( $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 48$  ч) перфорированных ценосфер кольцевого и сетчатого строения, заполненных реакционным раствором, с перемешиванием и в статических условиях. Как следует из данных количественного рентгенофазового анализа (рис. 5), в цеолитных продуктах, полученных в статических условиях, резко возрастает содержание цеолита NaX – 82.5% в продукте на основе ценосфер кольцевого строения и 68.4% в продукте на основе ценосфер сетчатого строения. В условиях перемешивания содержание фазы NaX в 2 раза ниже или она полностью отсутствует. Основной кристаллической фазой в продуктах синтеза на основе сетчатых ценосфер является муллит, содержание которого составляет 69.1 и 81.4% от суммы всех кристаллических фаз, включая цеолитные. В этих условиях синтеза происходит существенное возрастание объема микропор (до  $0.06 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и удельной площади поверхности (до  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

На рис. 6 приведены микрофотографии микросферических цеолитных материалов, полученных на основе перфорированных ценосфер кольцевого и сетчатого строения в статических условиях синтеза. Видно, что внешняя и частично внутренняя поверх-



**Рис. 5.** Дифрактограммы цеолитных продуктов (а) на основе перфорированных ценосфер кольцевого (1, 2) и сетчатого (3, 4) строения, полученных с перемешиванием (1, 4) и без него (2, 3) и состав цеолитных фаз в полученных продуктах.

ность раскристаллизованных ценосфер кольцевого строения (рис. 6а, в, д) покрыта в основном кристаллами в форме усеченных октаэдров/многогранных сферулитов, характерных для фожазита [37].

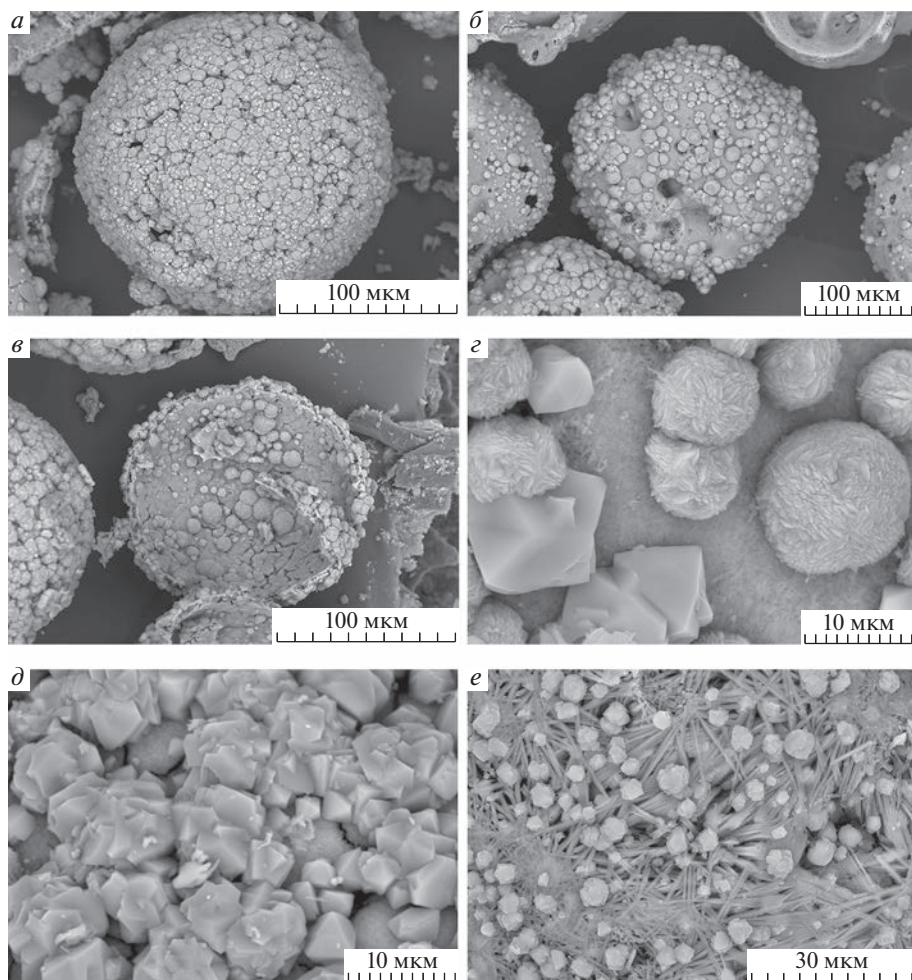
На поверхности цеолитизированных микросфер на основе сетчатых ценосфер можно различить, по крайней мере, два типа кристаллов — с габитусом усеченного октаэдра (FAU) и пластинчатых сферулитов, типичных для некоторых модификаций цеолита P (GIS) [38].

Проведена оценка возможности использования продуктов синтеза в качестве сорбентов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$ , определены изотермы сорбции этих катионов в интервале концентраций, характерных для реальных  $^{137}\text{Cs}$ - и  $^{90}\text{Sr}$ -содержащих жидких радиоактивных отходов.

Рассчитанные с помощью модели Ленгмюра такие характеристики, как предельная сорбция ( $a_m$ , мг/г), коэффициент распределения ( $K_D$ , мл/г) и эффективность сорбции ( $E$ , %), а также определенная при высокой концентрации катионов сорбционная емкость ( $A_{\max}$ , мг/г) приведены в табл. 2. Приведенные значения сорбционной емкости, коэффициента распределения и степени извлечения  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  свидетельствуют о высокой эффективности цеолитных сорбентов на основе ценосфер кольцевой структуры.

В области низких концентраций  $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$  (0.5–50.0 мг/л) для большинства цеолитов процесс извлечения  $\text{Sr}^{2+}$  характеризуется высоким коэффициентом распределения ( $K_D \sim 10^6$  мл/г), на два порядка превосходящем  $K_D$  для сорбции  $\text{Cs}^+$ . Изотермы  $\text{Sr}^{2+}$  не достигают уровня насыщения сорбента в интервале низких концентраций  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$ , в то время как изотермы сорбции для  $\text{Cs}^+$  выходят на плато на уровне 60–80 мг/г. Данные по сорбции исходных ценосфер в отношении  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  показывают низкую предельную сорбцию около 8–10 мг/г и низкий коэффициент распределения ( $K_D \sim 10^2$ – $10^3$  мл/г) (табл. 2).





**Рис. 6.** РЭМ снимки цеолитных материалов, полученных на основе перфорированных ценосфер кольцевого (а, в, д) и сетчатого (б, з, е) строения в статических условиях синтеза.

Следует также отметить, что цеолитные материалы, содержащие преимущественно фазу цеолита NaX (FAU), несколько уступают по максимальной сорбционной емкости ( $A_{\max}$ ) продуктам на основе фазы жисмондина (табл. 2), что не противоречит известным данным в этой области [39, 40].

Цеолиты на основе сетчатых ценосфер, содержащих около 57 мас. % стеклофазы и 40 мас. % фазы муллита, проявляют гораздо более низкую сорбционную емкость (не выше 99 мг/г  $\text{Cs}^+$  и 44 мг/г  $\text{Sr}^{2+}$ ) по сравнению с цеолитными материалами на основе ценосфер кольцевой структуры, что скорее всего связано с низким выходом цеолитных фаз из-за низкого содержания реакционноспособной стеклофазы в составе стеклокристаллического материала ценосфер и избыточного содержания кремния в стекле по сравнению со стехиометрическим составом низкомодульных цеолитов.

**Таблица 2.** Сорбционная емкость ( $a_m$  и  $A_{\max}$ ), коэффициент распределения ( $K_D$ ) и степень извлечения ( $E$ )  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  из растворов для цеолитных материалов, полученных на основе ценосфер кольцевого строения при различных режимах синтеза

| Образец               | Состав цеолитных фаз*         | Катионы          | $a_m$ ,<br>мг/г | $A_{\max}$ ,<br>мг/г | $K_D$ , мл/г      | $E$ , % |
|-----------------------|-------------------------------|------------------|-----------------|----------------------|-------------------|---------|
| Исходные<br>ценосферы | —                             | $\text{Cs}^+$    | 8.0             | —                    | $8.0 \times 10^2$ | 50.0    |
|                       |                               | $\text{Sr}^{2+}$ | 12.0            | —                    | $2.4 \times 10^3$ | 75.0    |
| К-НП-80-24-С/П        | <b>NaA</b> , NaX, NaP         | $\text{Cs}^+$    | 61.2            | 188                  | $1.3 \times 10^5$ | 99.4    |
|                       |                               | $\text{Sr}^{2+}$ | —               | 155                  | $1.3 \times 10^6$ | 99.9    |
| К-НП-80-48-С/П        | <b>NaP</b> , NaX, NaA         | $\text{Cs}^+$    | 55.9            | 221                  | $1.0 \times 10^5$ | 99.2    |
|                       |                               | $\text{Sr}^{2+}$ | —               | 155                  | $3.0 \times 10^6$ | 99.9    |
| К-НП-80-72-С/П        | <b>NaP</b> , NaX, NaA         | $\text{Cs}^+$    | 61.5            | 239                  | $8.5 \times 10^4$ | 99.1    |
|                       |                               | $\text{Sr}^{2+}$ | —               | 176                  | $3.1 \times 10^6$ | 99.9    |
| К-НП-100-24-С/П       | <b>NaP</b> , NaX, NaA         | $\text{Cs}^+$    | 61.7            | 234                  | $9.3 \times 10^4$ | 99.1    |
|                       |                               | $\text{Sr}^{2+}$ | —               | 162                  | $3.9 \times 10^6$ | 99.9    |
| К-НП-120-24-С/П       | <b>NaP</b>                    | $\text{Cs}^+$    | 78.7            | 249                  | $9.2 \times 10^4$ | 99.1    |
|                       |                               | $\text{Sr}^{2+}$ | —               | 169                  | $3.0 \times 10^6$ | 99.9    |
| К-НП-150-24-С/П       | <b>NaP</b> ,<br>содалит       | $\text{Cs}^+$    | 63.0            | 234                  | $8.2 \times 10^4$ | 99.1    |
|                       |                               | $\text{Sr}^{2+}$ | —               | 135                  | $5.0 \times 10^5$ | 99.9    |
| К-П-80-48-С/П         | <b>NaX</b> , <b>NaP</b> , NaA | $\text{Cs}^+$    | 59.2            | 214                  | $8.2 \times 10^4$ | 99.1    |
|                       |                               | $\text{Sr}^{2+}$ | —               | 158                  | $4.4 \times 10^6$ | 99.9    |
| К-П-80-24-С/П         | <b>NaP</b> , NaX, NaA         | $\text{Cs}^+$    | 87.7            | 224                  | $7.2 \times 10^4$ | 98.9    |
|                       |                               | $\text{Sr}^{2+}$ | —               | 157                  | $3.9 \times 10^6$ | 99.9    |
| К-П-80-48-Б/П         | <b>NaX</b> , NaP, NaA         | $\text{Cs}^+$    | н.о.            | 177                  | н.о.**            | н.о.    |
|                       |                               | $\text{Sr}^{2+}$ | н.о.            | 104                  | н.о.              | н.о.    |

\* Выделены основные фазы. \*\* Не определяли. Условные обозначения: К — кольцевое строение; П — перфорированные; НП — неперфорированные; Б/П — без перемешивания; С/П — с перемешиванием; числовые значения — сначала температура (°С), затем время (ч) синтеза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с использованием узких фракций ценосфер кольцевого и сетчатого строения в качестве темплата и источника Si и Al изучено влияние условий синтеза, состава, строения и предсинтетической обработки ценосфер на получение микросферических моноцеолитных материалов с микро/макропористой структурой. Определены условия синтеза цеолитного сорбента с содержанием фазы цеолита NaX (FAU) в составе образовавшихся цеолитных фаз не менее 80%. Установлено, что основными факторами, способствующими формированию цеолита со структурой фожазита с использованием ценосфер, являются статические условия синтеза, которые обеспечивают создание необходимых локальных концентраций Si и Al за счет растворения алюмосиликатного стекла ценосфер с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , превышающем аналогичную величину для стехиометрического состава цеолита NaX. В условиях перемешивания при 120–150°С формируется преимущественно фаза цеолита NaPl (GIS).

Для цеолитных продуктов изучены сорбционные свойства в отношении  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  в области низких (0.5–50.0 мг/г) и высоких (500 мг/л) концентраций. Цеолитные продукты на основе ценосфер кольцевой структуры с содержанием стеклофазы около 95 мас. % демонстрируют наиболее высокие сорбционные параметры, включая мак-



симальную емкость по  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  — до 250 и 180 мг/г, коэффициент распределения — порядка  $10^4$  и  $10^6$  мл/г, степень извлечения — 99.1 и 99.9% соответственно.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект № 0287-2021-0013) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХХТ СО РАН В.В. Юмашеву за измерение удельной площади поверхности, Г.Н. Бондаренко и Л.А. Соловьеву за выполнение РФА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 606 с.
2. Жданов С.П., Егорова Е.П. Химия цеолитов. Ленинград: Наука, Ленинградское отд., 1968. 158 с.
3. Rhodes C.J. Zeolites: physical aspects and environmental applications // Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C: Phys. Chem. 2007. V. 103. P. 287–325.
4. Golubeva O.Y., Brazovskaya E.Y., Ul'yanova N.Y., Morozova Y.A. Development of Approaches for Designing and Preparing Magnetic Nanocomposites Based on Zeolite Beta and Magnetite Nanoparticles under Hydrothermal Conditions // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. № 2. P. 108–114.
5. Golubeva O.Y., Brazovskaya E.Y., Alikina Y.A., D'yachenko S.V., Zhernovoi A.I. Synthesis and Study of Nanocomposites Based on Beta Zeolite and Magnetite for Targeted Drug Delivery // Glass Phys. Chem. 2019. V. 45. № 1. P. 66–73.
6. Grund S., Doussineau T., Fischer D., Mohr G.J. Mitoxantrone-loaded zeolite beta nanoparticles: Preparation, physico-chemical characterization and biological evaluation // J. Colloid Interface Sci. 2012. V. 365. № 1. P. 33–40.
7. Fernandez S., Ostraat M.L., Lawrence J.A., Zhang K. Tailoring the Hierarchical Architecture of Beta Zeolites using Base Leaching and Pore-Directing Agents // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 263. June. P. 201–209.
8. Dyer A. Use of zeolites in the treatment of nuclear waste // Anal. Proc. 1993. V. 30. № P. 190–191.
9. Mimura H., Kobayashi T., Akiba K. Chromatographic separation of strontium and cesium with mixed zeolite column // J. Nucl. Sci. Technol. 1995. V. 32. № 1. P. 60–67.
10. Bosch P., Caputo D., Liguori B., Colella C. Safe trapping of Cs in heat-treated zeolite matrices // J. Nucl. Mater. 2004. V. 324. № 2–3. P. 183–188.
11. Cappelletti P., Rapisardo G., Gennaro B., Colella A., Langellac A., Graziano F.S., Bish D.L., Gennaro M. Immobilization of Cs and Sr in aluminosilicate matrices derived from natural zeolites // J. Nucl. Mater. 2011. V. 414. P. 451–457.
12. Барпер Р. Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, 1985. 424 с.
13. Fan J., Jing Z., Zhang Y., Miao J., Chen Y., Jin F. Mild hydrothermal synthesis of pollucite from soil for immobilization of Cs in situ and its characterization // Chem. Eng. J. 2016. V. 304. P. 344–350.
14. Novembre D., Gimeno D., Del Vecchio A. Synthesis and characterization of Na-P1 (GIS) zeolite using a kaolinitic rock // Sci. Rep. 2021. V. 11. № 4872. P. 1–11.
15. Fang J.-N., Lin I.-C., Lo H.-J., Song S.-R., Chen Y.-L.T. The kinetics of analcime synthesis in alkaline solution // J. Chi. Chem. Soc. 2004. V. 51. P. 1267–1272.
16. Querol X., Moreno N., Uman˜a J.C., Alastuey A., Herna˜ndez E., Lo˜pez-Soler A., Plana F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview // Int. J. Coal. Geol. 2002. V. 50. № 1–4. P. 413–423.
17. Franus W., Wdowin M., Franus M. Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash // Environ. Monit. Assess. 2014. V. 186. P. 5721–5729.
18. Бразовская Е.Ю., Голубева О.Ю. Синтез и исследование цеолитов Beta с иерархической структурой пор // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 1. С. 74–81.
19. Anshits N.N., Mikhailova O.A., Anshits A.G., Salanov A.N. Chemical composition and structure of the shell of fly ash non-perforated cenospheres produced from the combustion of the Kuznetsk coal (Russia) // Fuel. 2010. V. 88. № 9. P. 1849–1862.
20. 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. V. 27. № 9. P. 5440–5448.
21. Fomenko E.V., Anshits N.N., Vasilieva N.G., Mikhaylova O.A., Rogovenko E.S., Zhizhaev A.M., Anshits A.G. Characterization of Fly Ash Cenospheres Produced from the Combustion of Ekibastuz Coal // Energy Fuels. 2015. V. 29. № 8. P. 5390–5403.

22. *Верещагин С.Н., Верещагина Т.А., Шишикина Н.Н., Саланов А.Н., Анишиц А.Г.* Получение микросферических цеолитов из стеклокристаллических ценосфер энергетических зол // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16. № 4. С. 519–527.
23. *Vereshchagina T.A., Vereshchagin S.N., Shishkina N.N., Solovyov L.A., Mikhaylova O.A., Anshits A.G.* One-step fabrication of hollow aluminosilicate microspheres with a composite zeolite/glass crystalline shell by direct conversion of coal fly ash cenospheres // Microporous Mesoporous Mater. 2013. V. 169. P. 207–211.
24. *Vereshchagina T.A., Vereshchagin S.N., Shishkina N.N., Solovyov L.A., Vasilieva N.G., Anshits A.G.* Microsphere zeolite materials derived from coal fly ash cenospheres as precursors to mineral like aluminosilicate hosts for <sup>135,137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr // J. Nucl. Mater. 2013. V. 437. № 1–3. P. 11–18.
25. *Vereshchagina T.A., Kutikhina E.A., Solovyov L.A., Vereshchagin S.N., Mazurova E.V., Chernykh Y.Y., Anshits A.G.* Synthesis and structure of analcime and analcime-zirconia composite derived from coal fly ash cenospheres // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 258. March. P. 228–235.
26. *Верещагина Т.А., Анишиц Н.Н., Шаронова О.М., Васильева Н.Г., Верещагин С.Н., Шишикина Н.Н., Фоменко Е.В., Анишиц А.Г.* Полифункциональные микросферические материалы для длительного захоронения жидких радиоактивных отходов // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 5. С. 712–726.
27. *Panasyugin A.S., Golikova N.B., Strukova O.V.* Concentrating radiocesium with selective sorbents // Radiochemistry. 2003. V. 45. № 3. P. 290–292.
28. *Fomenko E.V., Anshits N.N., Pankova M.V., Mikhaylova O.A., Solovyov L.A., Shishkina N.N., Anshits A.G.* Influence of the composition and structure of the glass-crystalline shell of cenospheres on helium permeability // Glass Phys. Chem. 2012. V. 38. № 2. P. 218–227.
29. Пат. 2262383 Российская Федерация, МПК B01J20/30, B01J20/10. Способ получения микросферического сорбента для очистки жидких отходов от радионуклидов, ионов цветных и тяжелых металлов / *Анишиц А.Г., Верещагина Т.А., Фоменко Е.В.*; заявитель и патентообладатель Институт химии и химической технологии СО РАН. № 2004112726/15; заявл. 26.04.2004; опубл. 20.10.2005, Бюл. № 26. 10 с.
30. *Rietveld H.M.* A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. № 2. P. 65–71.
31. *Solovyov L.A.* Full-profile refinement by derivative difference minimization // J. Appl. Cryst. 2004. V. 37. P. 743–749.
32. *Greg S.J., Singh K.S.W.* Adsorption, surface area, porosity. London: Academic Press, 1982. 304 p.
33. ИСО 9277:2010-09 (Е). Определение удельной площади поверхности твердых тел по адсорбции газа с применением метода Брунауэра, Эммета и Теллера (ВЕТ-метод). М.: Стандартинформ, 2016. 30 с.
34. *Harkins W.D., Jura G.* A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1366–1373.
35. *Webb P., Orr C.* Analytical methods in fine particle technology. Norcross, GA.: Micromeritics Instrument Corporation, 1997. 301 p.
36. ГОСТ 5382-2019. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. М.: Стандартинформ, 2019. 70 с.
37. *Robson H.* Verified Syntheses of Zeolitic Materials. Elsevier Science, 2016. 405 p.
38. *Zubowa H.-L., Kosslick H., Müller D., Richter M., Wilde L., Fricke R.* Crystallization of phase-pure zeolite NaP from MCM-22-type gel compositions under microwave radiation // Microporous Mesoporous Mater. 2008. V. 109. № 1–3. P. 542–548.
39. *Penilla R.P., Bustos A.G., Elizalde S.G.* Immobilization of Cs, Cd, Pb and Cr by synthetic zeolites from Spanish low-calcium coal fly ash // Fuel. 2006. V. 85. № 5–6. P. 823–832.
40. *Atkins M., Glasser F.P., Jack J.J.* Zeolite P in cements: its potential for immobilizing toxic and radioactive waste species // Waste Manage. 1995. V. 15. № 2. P. 127–135.

## КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА  
С ДОБАВКОЙ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ © 2023 г. М. Ю. Конон<sup>1, \*</sup>, И. Г. Полякова<sup>1</sup>, А. С. Саратовский<sup>1, 2</sup>,  
Д. П. Данилович<sup>2</sup>, И. Н. Анфимова<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

\*e-mail: marina-konon@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 12.12.2022 г.

Стекло состава  $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$  изучено методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и дифференциально термического анализа в зависимости от длительности термообработки при температуре  $550^\circ\text{C}$ . Установлено, что в процессе термообработки в течение 24–96 ч в исследованном стекле формируется ликвационная структура с взаимопроникающими фазами, а также формируется кристаллическая фаза эсколаита —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При максимальной длительности термообработки — 96 ч в объеме стекла образуется кристобалит, что сопровождается уменьшением температуры стеклования маловязкой фазы. Интенсивность пиков эсколаита при этом уменьшается. Кристаллизация фаз  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  происходит, по-видимому, за счет вещества маловязкой фазы.

**Ключевые слова:** система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ , двухфазные стекла, температура стеклования, кристаллизация, кристобалит, эсколаит

**DOI:** 10.31857/S0132665122600881, **EDN:** NWDSFG

Щелочноборосиликатные (ЩБС) стекла, легированные оксидами переходных металлов, представляют интерес для создания широкого круга современных материалов, таких как оптические волноводы, линзы, оптические коммутационные устройства, устройства памяти, пористые стекла и матрицы для остекловывания радиоактивных отходов [1–3]. В частности, введение в ЩБС стекла  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  открывает перспективы их использования в качестве защитных экранов от рентгеновского и гамма-излучения [4], в устройствах накопления энергии [1], в качестве перестраиваемых твердотельных лазеров [5] и др.

Данная работа посвящена исследованию влияния низкотемпературной тепловой обработки на фазовое разделение и кристаллизацию в натриевоборосиликатном (НБС) стекле с оксидом хрома(III).

Стекло состава (по синтезу, мол. %)  $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$  было синтезировано традиционной варкой из шихты, исходными компонентами которой являлись  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  марки “х. ч.”,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  марки “ч. д. а.” и  $\text{SiO}_2$  в виде молотого особо чистого кварцевого стекла. Синтез проводили в платиновом тигле в силитовой печи с постоянным перемешиванием расплава платиновой мешалкой при температуре  $1450-1480^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 2 ч. Далее стекломассу отливали на подогретую металли-

ческую пластину, а затем помещали в муфельную печь для отжига (температура 510°C, длительность 5 мин). После чего печь выключали, и блок стекла остывал до комнатной температуры вместе с муфелем. После отжига стекло выдерживали при температуре 550°C в течение 24–96 ч для инициации процесса фазового разделения.

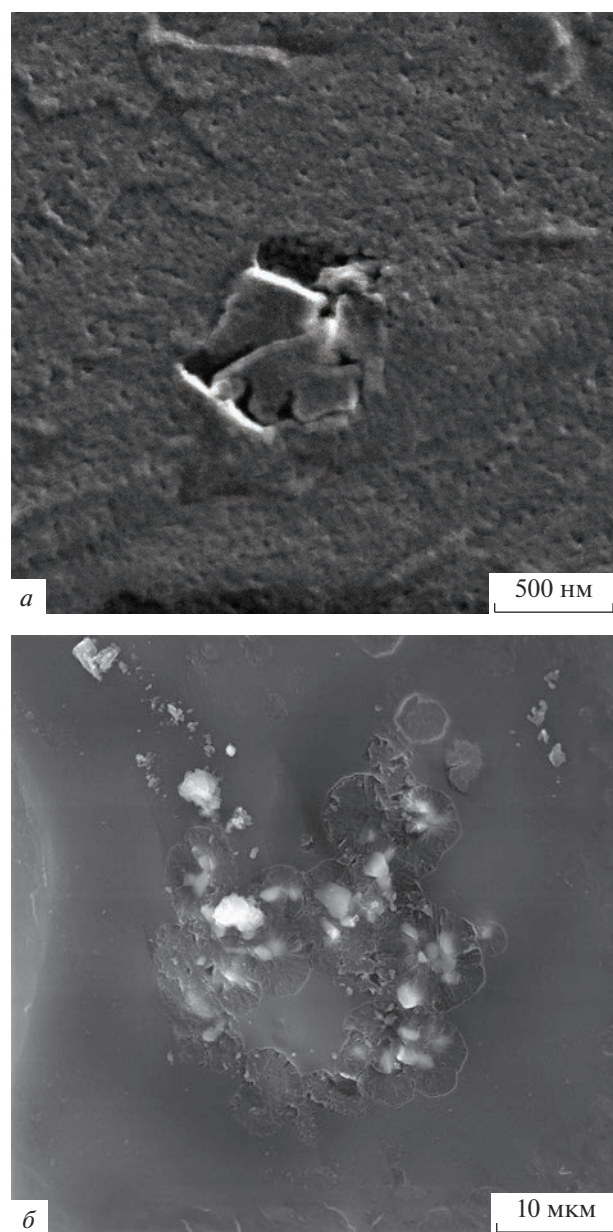
Для изучения микроструктуры исследуемых образцов использовалась растровая электронная микроскопия (РЭМ) (TESCAN, VEGA 3SBH). Предварительно свежий скол образцов стекол протравливали в 3 М водном растворе HCl в течение 10 с. Затем на поверхность образцов с целью повышения эффективности стекания заряда с помощью магнетронного напыления наносился тонкий слой углерода. Рельеф анализировали с помощью детектора вторичных электронов, а распределение компонентов — детектора обратно рассеянных электронов в режиме контраста по среднему атомному номеру. При этом ускоряющее напряжение составляло 30 кВ.

Идентификация кристаллических фаз была проведена с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) (многофункциональный порошковый дифрактометр Rigaku SmartLab 3, излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , база данных PDF-2).

Дифференциально-термический анализ (ДТА) выполнялся на дериватографе (производство фирмы МОМ, Венгрия). Скорость нагрева образца составляла 10 К/мин, тигли платиновые, вещество сравнения — прокаленный корунд. Образцы перед съемкой растирались и засыпались в тигель, масса навески составляла примерно 0.8 г. Согласно предварительным исследованиям [6], для описанных условий съемки погрешность определения температуры стеклования составляет  $\pm 1.6^\circ\text{C}$ , температуры начала кристаллизации —  $3.8^\circ\text{C}$ .

Установлено, что в исследованном стекле в процессе термообработки при 550°C в течение 24–96 ч формируется ликвационная структура с взаимопроникающими фазами (рис. 1а). Размеры ликвационных каналов составляют около 30–60 нм. На фоне ликвационной структуры для всех режимов тепловой обработки также формируются кристаллические включения хромсодержащей фазы размерами  $\sim 0.9$ –2.0 мкм (имеют белый цвет при съемке в режиме контраста по среднему атомному номеру) (рис. 1б). При максимальной длительности термообработки (96 ч) формируются сферолитные включения со средними размерами  $\sim 5$  мкм (рис. 1б), которые можно отнести к кристобалиту [7]. При съемке в режиме контраста по среднему атомному номеру преимущественно по центру сферолитных образований наблюдаются хромсодержащие включения размерами  $\sim 1.3$  мкм.

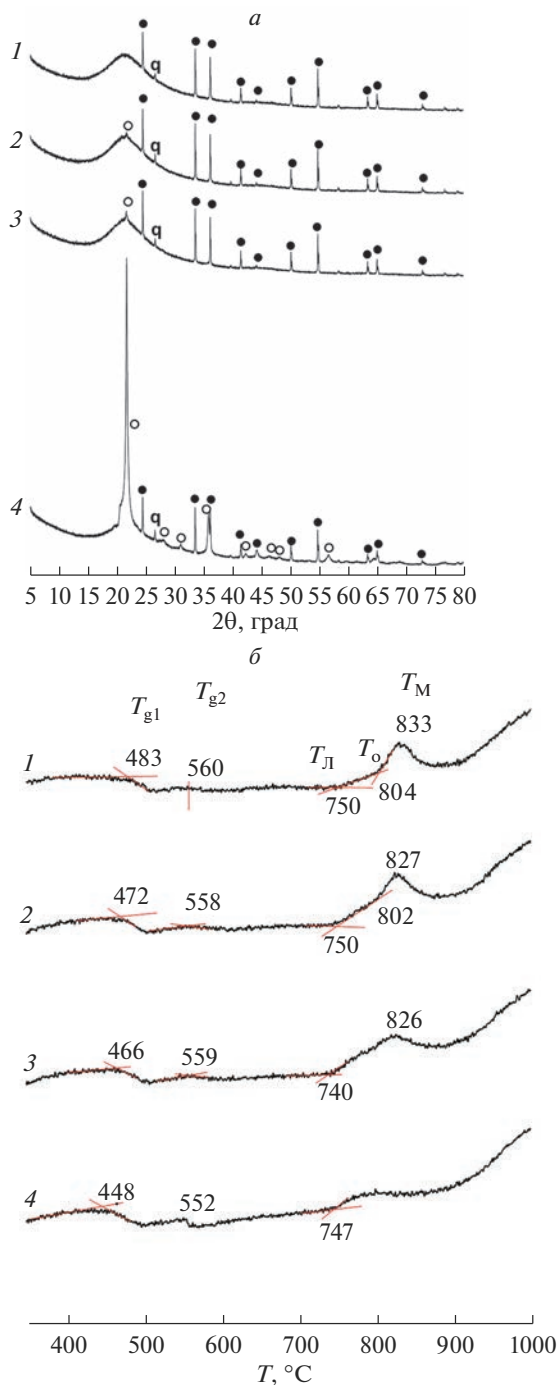
На дифрактограммах (рис. 2а) исследованного стекла для всех режимов тепловой обработки наблюдаются пики, соответствующие кристаллической фазе эсколаита —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (85-0869). На всех рентгенограммах проявляется также слабый пик кварца (86-1630), внесенного из сырьевых материалов. После термообработок при 24 и 48 ч появляется очень слабый главный пик кристобалита (82-1410) при  $21.9^\circ$ . Увеличение длительности термообработки до 96 ч приводит к возрастанию этого пика более чем в 30 раз, а также к проявлению других слабых пиков кристобалита. При этом на основном пике кристобалита наблюдается “наплыв” со стороны малых углов. Обращает на себя внимание и некоторое уменьшение пиков  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Это можно интерпретировать следующим образом. Кристобалит — основная кристаллическая фаза кремнезема при атмосферном давлении. Он отличается высокой чистотой, растворимость других химических элементов (преимущественно щелочей) очень низка. При вхождении посторонних элементов в кристобалит наблюдается политипия — частичное изменение укладки одного из кристаллографических слоев, при котором чередование по типу кристобалита сменяется чередованием по типу тридимита — значительно более емкой в отношении принятия примесей кристаллической структуры [8]. При этом на главном пике кристобалита у подножия со стороны малых углов появляется наплыв, указывающий на политипию. Интенсивность пиков  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при этом уменьшается по



**Рис. 1.** Микрофотографии исследованного стекла, термообработанного при 550°C в течение 24 ч (*a*) и 96 ч (*б*). Микрофотографии сняты с помощью детектора вторичных электронов (рельеф) (*a*), в режиме контраста по среднему атомному номеру (*б*).

сравнению с образцами, выдержанными при 550°C меньшее время, следовательно, можно предположить, что его атомы частично встроились в “тридимитные” слои.

На кривых ДТА как исходного стекла (после отжига), так и для образцов всех видов тепловой истории наблюдаются две температуры стеклования ( $T_{g1}$  и  $T_{g2}$ ) (рис. 2б), что



**Рис. 2.** Дифрактограммы исследованного стекла после отжига (кривая 1) и термообработанного при 550°C в течение 24 ч (кривая 2), 48 ч (кривая 3) и 96 ч (кривая 4). Обозначения кристаллических фаз: черная точка —  $\text{Si}_2\text{O}_3$ , пустая (белая) точка — кристобалит, q — кварц (а). Кривые ДТА исследованного стекла с разной тепловой историей: отжиг (кривая 1), термообработка при 550°C в течение 24 ч (кривая 2), 48 ч (кривая 3) и 96 ч (кривая 4) (б).

указывает на формирование двух ликвационных фаз, и находится в соответствии с данными РЭМ. На всех кривых также виден изгиб при температуре  $T_{\text{л}}$ , вызванный смещением фаз при нагревании выше границы купола ликвации и растеканием образца [9], что приводит к изменению условий теплопроводности в образце. При дальнейшем повышении температуры на кривых 1–3 проявляется пик кристаллизации, температура начала которого ( $T_0$ ) не изменяется при увеличении времени термообработки. Термообработка (кривые 2–4) приводит к понижению  $T_{g1}$  и почти не влияет на  $T_{g2}$ . Температура термообработки стекол существенно выше  $T_{g1}$ , но ниже  $T_{g2}$ . Можно предположить, что хром, инициирующий кристаллизацию кристобалита, выходит преимущественно из жидкой натриевообратной фазы. Температура ликвации ( $T_{\text{л}}$ ) также практически не меняется. Выпадение кристобалита при максимальной длительности тепловой обработки приводит к сдвигу состава остающейся аморфной части маловязкой фазы стекла в сторону уменьшения  $\text{SiO}_2$ , что понижает  $T_{g1}$  почти на  $20^\circ\text{C}$  ( $T_{g1} = 448^\circ\text{C}$ ), в то время как на  $T_{g2}$  влияет незначительно. Это означает, что кремнезем, как и хром, выходит преимущественно из жидкой маловязкой фазы. Количество образовавшегося кристобалита при этом невелико — интенсивность эффектов стеклования  $T_g$  практически не уменьшается. После 96 ч выдержки образование кристобалита закончено, поэтому на кривой 4 пик кристаллизации отсутствует.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  является известным нуклеатором кристаллизации в стеклах [10]. В данном случае в двухфазном НБС стекле он инициирует объемную кристаллизацию кристобалита при чрезвычайно низкой для него температуре.

Установлено, что в процессе термообработки при  $550^\circ\text{C}$  в хромсодержащем НБС стекле формируется ликвационная структура с взаимопроникающими фазами. Помимо фазового разделения в результате тепловой обработки также происходит кристаллизация фаз эсколаита и кристобалита. Высказано предположение, что низкотемпературная кристаллизация кристобалита инициируется атомами хрома и интенсифицируется после значительного (более 48 ч) инкубационного периода.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00086 с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rao L.N., Rao M.V.S., Tirupataiah Ch., Aruna V., Naga Lakshmi M. Influence of chromium ions on photonic applicability of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass system // Optics Communications. 2021. V. 480. P. 126496.
2. Ebrahimi E., Rezvani M. Optical and structural investigation on sodium borosilicate glasses doped with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. V. 190. P. 534–538.
3. Marzouk S.Y., Gaafar M.S. Ultrasonic study on some borosilicate glasses doped with different transition metal oxides // Solid State Communications. 2007. V. 144. P. 478–483.
4. Aktas B., Yalcin S., Dogru K., Uzunoglu Z., Yilmaz D. Structural and radiation shielding properties of chromium oxide doped borosilicate glass // Radiation Physics and Chemistry. 2019. V. 156. P. 144–149.
5. Ravi Kumar G., Gopi Krishna M., Rao M.C.  $\text{Cr}^{3+}$  doped  $\text{NaF}-\text{ZrO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass ceramic materials for optoelectronic device application // Optik. 2018. V. 173. P. 78–87.
6. Polyakova I.G. The Criterion for the Crystallization Ability Assessment as Applied to Borate Glass Powders and Monoliths // Entropy. 2019. V. 21. P. 994–1014.
7. Breneman R.C., Halloran J.W. Kinetics of Cristobalite Formation in Sintered Silica // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. № 7. P. 2272–2278.
8. Городецкая Л.И., Мицюк Б.М. Физико-химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма. Наукова Думка, Кте. 1980. 236 с.
9. Полякова И.Г., Морозова Э.В. Определение положения купола ликвации методом ДТА на примере натриевоборосиликатных стекол // Физ. и хим. стекла. 1988. Т. 14. № 1. С. 140–143.
10. Sandu V., Nicolescu M. S., Kuncser V., Damian R., Sandu E. Magnetic glass-ceramics // J. Advanced Ceramics. 2012. V. 1(2). P. 138–143.

## КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ( $-180 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ ) ОРТОСИЛИКАТА МАГНИЯ  
ГИДРОКСИЛКЛИНОГУМИТА  $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH},\text{F})_2$ © 2023 г. Я. П. Бирюков<sup>a</sup>, Р. С. Бубнова<sup>a, b, \*</sup>, В. А. Фирсова<sup>a</sup><sup>a</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия<sup>b</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: rimma\_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 13.09.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 12.12.2022 г.

Гидроксилклиногумит  $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH},\text{F})_2$  — распространенный моноклинный ортосиликат группы гумита, являющийся, с одной стороны, прототипом перспективных материалов, с другой — важным источником информации как о переносе, так и наличии воды в мантии Земли, в связи с чем изучение его термического поведения представляет особый интерес. В настоящей работе минерал исследован методами порошковой рентгенографии впервые в широком интервале температур ( $-180 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ ). Установлены температурные границы существования фазы, рассчитаны главные значения тензора термического расширения, а также дана структурная трактовка термического расширения.

**Ключевые слова:** силикат магния, гидроксилклиногумит, гумит, кристаллическая структура, термическое расширение, терморентгенография

**DOI:** 10.31857/S0132665122600716, **EDN:** NVDPWQ

## ВВЕДЕНИЕ

Гидроксилклиногумит  $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH},\text{F})_2$  — распространенный моноклинный ортосиликат магния группы гумита, подгруппы клиногумита с общей формулой  $nM_2\text{SiO}_4 \cdot M_{1-x}\text{Ti}_x(\text{F},\text{OH})_{2-2x}\text{O}_{2x}$  ( $0 < x < 0.5$ ), где  $M$  — Mg (в следовых количествах в позицию могут входить примесные катионы  $\text{Fe}^{2+}$ , Mn, Ni, Ca, Zn, Cu) [1–6]. К соединениям данной подгруппы относятся норбергит  $\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  ( $n = 1$ ) [1], хондродит  $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$  ( $n = 2$ ) [2], гумит  $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_7(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$  ( $n = 3$ ) [3] и клиногумит  $\text{Mg}_9(\text{SiO}_4)_4\text{F}_2$  ( $n = 4$ ) [4]. Фтор в хондродите и клиногумите может частично замещаться на молекулы OH, в таком случае минералы называют гидроксилхондродит  $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH},\text{F})_2$  [5] и гидроксилклиногумит  $\text{Mg}_9(\text{SiO}_4)_4(\text{OH},\text{F})_2$  соответственно [6].

Гидроксилклиногумит кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1/b$  (первая моноклинная установка), параметры решетки:  $a = 4.748$ ,  $b = 10.273$ ,  $c = 13.689$  Å,  $V = 656.06$  Å<sup>3</sup>,  $\alpha = 100.72^\circ$  [6]. Кристаллическая структура может быть охарактеризована как плотноупакованный каркас, сложенный из связанных между собой по ребру октаэдров  $[\text{M}(\text{F},\text{OH})\text{O}_6]$ , в пустотах которого располагаются изолированные друг от друга тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$ , связанные с октаэдрами через общие вершины и ребра. В структуре



гидроксилклиногумита имеются пять кристаллографических позиций для катионов  $M$ , две позиции для кремния, девять — для кислорода и две — для водорода и/или фтора.

Синтетические аналоги минералов данных групп, главным образом, могут быть получены гидротермальным методом синтеза [7], применяются в различных технических приложениях, таких как детекторы ионизирующего излучения, квантовая электроника, медицинские устройства [8–10]. Помимо материаловедческого интереса, изучение гидроксилклиногумита крайне актуально в настоящее время и по той причине, что данный минерал является распространенным силикатом нижней и верхней мантии Земли, и, следовательно, может являться индикатором как переноса, так и наличия воды в этих областях. Обычно гидроксилклиногумит образуется в результате разложения обогащенного водной компонентой серпентина  $M_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$  ( $M$  — Mg, Fe и др.) в зонах субдукции при воздействии высоких давлений и температур. Гидроксилклиногумит также структурно близок к оливину  $M_2\text{SiO}_4$  ( $M$  — Mg, Fe и др.), основному минералу верхней мантии, и наличие в его структуре атома водорода делает его интересным объектом и с позиций как моделирования включений водной компоненты в структуру оливина, так и изучения механизмов переноса воды в верхнюю мантию Земли [11, 12].

В работе [11] по данным высокотемпературной рамановской спектроскопии и терморентгенографии (от  $-93$  до  $240^\circ\text{C}$ ) было показано, что гидроксилклиногумит стабилен в данном интервале температур. В работе [12] было установлено, что гидроксилклиногумит не окисляется и не теряет воду до температур  $\sim 800^\circ\text{C}$ .

В настоящей работе гидроксилклиногумит (Зеленцовская копь, Южный Урал, Россия) впервые был исследован методом порошковой рентгеновской дифракции в широком интервале температур ( $-180 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ ) с целью обнаружения и описания фазовых переходов, установления их температурных границ, а также расчета главных значений тензора термического расширения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Материал.* Для исследований использовался природный образец гидроксилклиногумита (Зеленцовская копь, Челябинская область, Урал Южный, Россия). Поликристаллические образцы минерала использовались для экспериментов по порошковой терморентгенографии при комнатной, низких и высоких температурах.

*Методы исследования.* Исследования порошковой рентгеновской дифракции производились на дифрактометре Rigaku MiniFlex II ( $\text{CoK}_\alpha$ , геометрия на отражение, диапазон углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $75^\circ$ , шаг  $0.02^\circ$ , скорость  $2^\circ/\text{мин}$ ). Для закрепления на кювете проба была приготовлена с использованием гексановой суспензии. Для определения фазового состава использовался программный комплекс PDXL [13] и база данных PDF-2016 (ICDD).

Терморентгенографические съемки выполнялись с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV со следующими параметрами. Для низкотемпературных экспериментов использовались термоприставка R-300, низкий вакуум, охлаждение азотом,  $\text{CuK}_\alpha$ , 40 кВ/35 мА, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор D/teX Ultra, интервал температур от  $-180$  до  $20^\circ\text{C}$  с шагом  $10^\circ\text{C}$  в диапазоне углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $100^\circ$ . Для высокотемпературного эксперимента использовалась термоприставка для работы на воздухе со следующими параметрами:  $\text{CuK}_\alpha$ , 40 кВ/35 мА, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор D/teX Ultra, интервал температур  $20$ – $1000^\circ\text{C}$ , шаг  $20^\circ\text{C}$ ,  $2\theta = 5^\circ$ – $100^\circ$ .

Обработка экспериментальных данных, вычисление параметров элементарной ячейки, их аппроксимация в функции от температуры и определение коэффициентов и фигур коэффициентов термического расширения выполнялись с использованием программного комплекса Rietveld To Tensor [14].

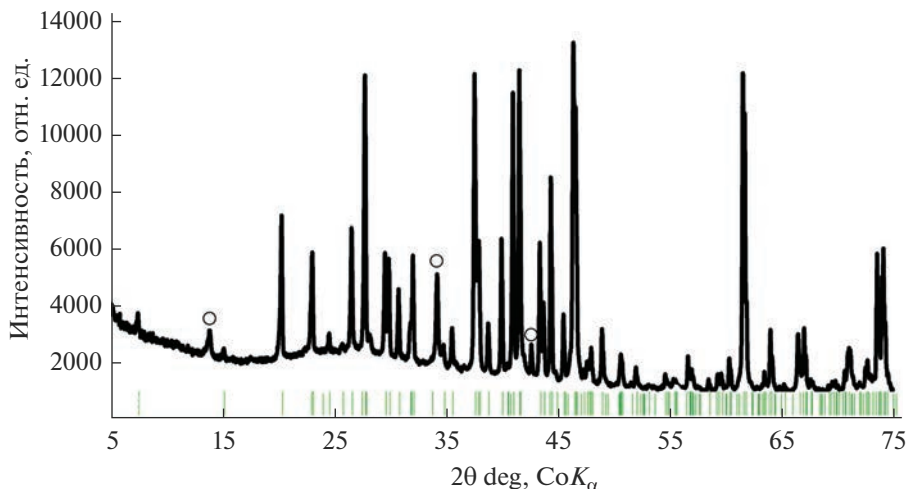


Рис. 1. Рентгенограмма образца гидроксилклиногумита (полыми кружками указана примесная фаза лизардита, зелеными вертикальными линиями — характеристические линии гидроксилклиногумита).

Кристаллическая структура была визуализирована с использованием программы VESTA [15].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Рентгенофазовый анализ (РФА).** По результатам рентгенофазового анализа образец содержал фазу гидроксилклиногумита (#411284-ICSD) и примесную фазу лизардита  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$  (#23813-ICSD), оцененную методом Ритвельда как примерно 4 вес. %. На рис. 1 приведена дифракционная картина исследуемого образца.

Следует также отметить, что для исследуемого образца не наблюдаются характерные для клиногумита пики с самой высокой интенсивностью с индексами  $hkl$  (024) на  $2\theta = 40.69^\circ$ , (041) на  $2\theta = 43.96^\circ$  и некоторые другие.

**Низко- и высокотемпературная терморентгенография ( $-180\ldots-1000^\circ\text{C}$ ).** Как видно из рис. 2 (эксперимент от  $-180$  до  $20^\circ\text{C}$ ), в данном интервале температур не наблюдается каких-либо изменений на рентгенограммах, за исключением поведения пика фазы льда  $\text{H}_2\text{O}$  на  $2\theta = 47.52^\circ$ , исчезающего примерно после  $-25^\circ\text{C}$ .

На рис. 3 показаны рентгенограммы, полученные высокотемпературным экспериментом в диапазоне температур от  $20$  до  $1000^\circ\text{C}$ , из которого видно, что гидроксилклиногумит стабилен примерно до  $900^\circ\text{C}$ , после чего соединение начинает разлагаться, что, вероятно, связано с дегидратацией, приводящей к последующему разложению фазы, как было показано методом рамановской спектроскопии в работе [12]. Пики же примесного лизардита исчезают примерно после  $600^\circ\text{C}$ , что согласуется с данными о термической устойчивости этого соединения [16].

На рис. 4 приведены графики зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры ( $-180\ldots-1000^\circ\text{C}$ ), из которого видно, что с температурой параметры ячейки монотонно возрастают, но при достижении  $900^\circ\text{C}$  изменяются резко, что происходит вследствие нестабильности структуры гидроксилклиногумита, обусловленной процессом твердофазного разложения.

Таким образом, температурные зависимости параметров моноклинной ячейки, как и объем и угол  $\alpha$  (рис. 4), были аппроксимированы полиномами второй степени неза-

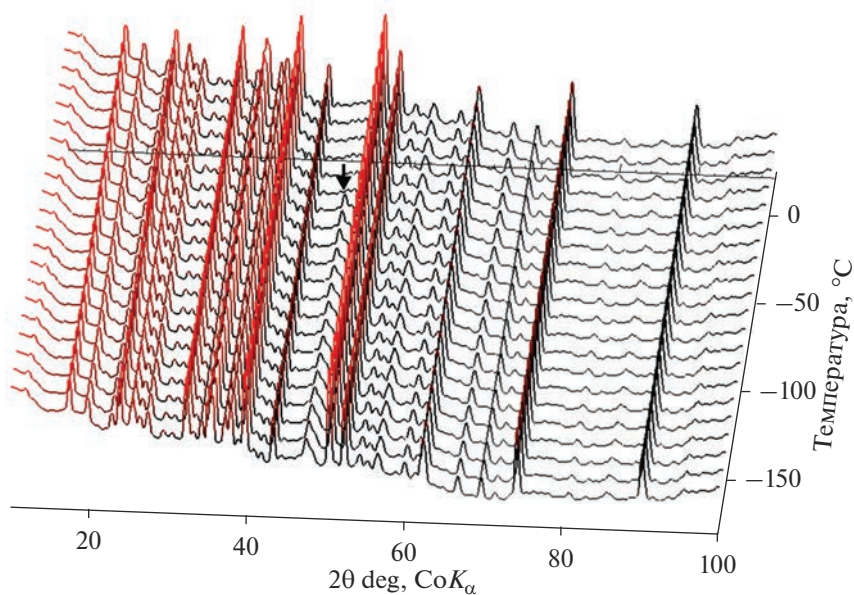


Рис. 2. Фрагмент изображения рентгенограмм гидроксильногоумита (фаза льда  $\text{H}_2\text{O}$  указана стрелочкой).

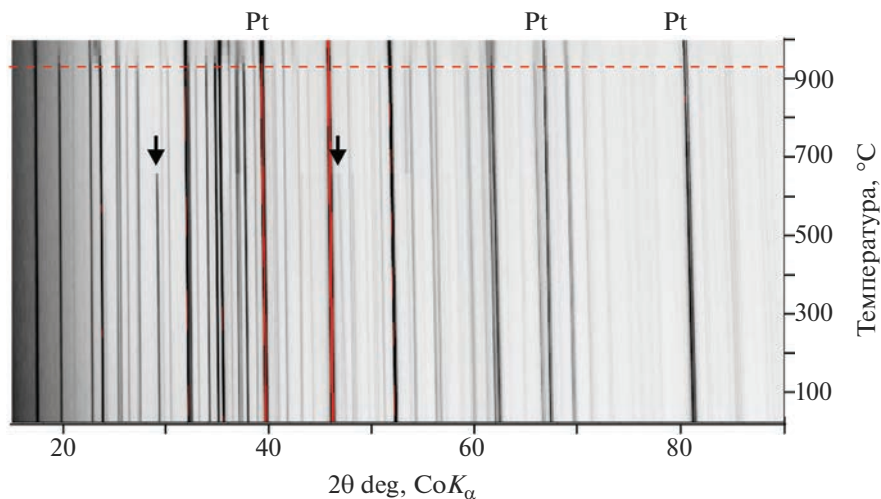
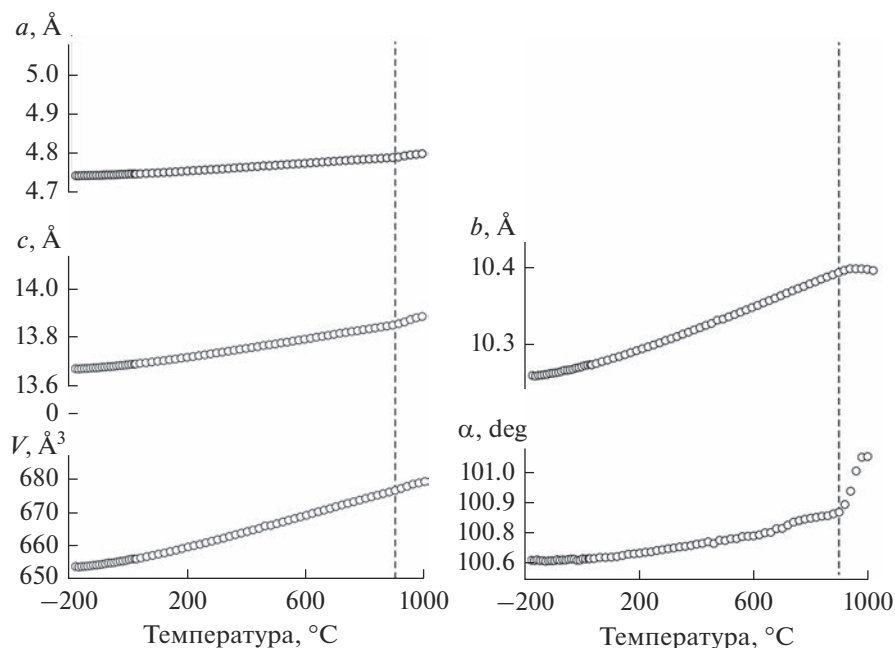


Рис. 3. Фрагмент изображения рентгенограмм гидроксильногоумита (фаза lizardite указана стрелочкой, пики материала платиновой подложки указаны Pt, красной горизонтальной пунктирной линией показана температура, после которой гидроксильногоумит начинает разлагаться).

висимо в интервалах температур от  $-180$  до  $20^\circ\text{C}$  (табл. 1, низкотемпературный эксперимент) и  $20$  до  $800^\circ\text{C}$  (табл. 2, высокотемпературный эксперимент). Главные значения тензора термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 3.



**Рис. 4.** Температурные зависимости параметров элементарной ячейки гидроксиклиногумита (вертикальной пунктирной линией показана температура, после которой гидроксиклиногумит начинает разлагаться).

*Термическое расширение.* Как было сказано ранее, структура гидроксиклиногумита, представленная в катионных полиэдрах, представляет собой плотноупакованный каркас из связанных между собой по ребру октаэдров  $[M(\text{F}, \text{OH})\text{O}_6]$ , в пустотах которого располагаются изолированные друг от друга тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$ , в результате чего термическое расширение соединения во всем интервале температур может быть охарактеризовано как слабо анизотропное (рис. 5). Слабая анизотропия термического расширения у соединений группы гумита, например, у синтетического норбергитоподобного  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ , структура которого так же представляет каркас из октаэдров  $[\text{FeO}_6]$ , в пустотах которого находятся изолированные тетраэдры  $[\text{VO}_4]$ , ранее также была обнаружена авторами настоящей работы [17–19].

С ростом температуры соединение монотонно расширяется во всех направлениях (табл. 3). Механизм же расширения может быть описан с теории сдвиговых деформаций [20], согласно которой в моноклинных кристаллах в плоскости моноклинности максимальное расширение происходит вдоль одной из диагоналей параллелограмма

**Таблица 1.** Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки гидроксиклиногумита ( $-180 \dots -20^\circ\text{C}$ )

| Уравнение $l(t) = l_0 + l_1 t + l_2 t^2$                      |                                                                |                                                                |                                                               |                                                             |
|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| $a(t), \text{\AA}$                                            | $b(t), \text{\AA}$                                             | $c(t), \text{\AA}$                                             | $\alpha(t), \text{град}$                                      | $V(t), \text{\AA}^3$                                        |
| $4.7468(6) +$<br>$+ 0.0000359(2)t +$<br>$+ 0.000000073(1)t^2$ | $10.2736(2) +$<br>$+ 0.0001051(4)t +$<br>$+ 0.000000182(2)t^2$ | $13.6876(2) +$<br>$+ 0.0001321(5)t +$<br>$+ 0.000000211(3)t^2$ | $100.7158(6) +$<br>$+ 0.000064(1)t +$<br>$+ 0.00000022(1)t^2$ | $655.882(26) +$<br>$+ 0.01785(7)t +$<br>$+ 0.0000314(4)t^2$ |

**Таблица 2.** Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки гидроксилклиногумита (20–800°C)

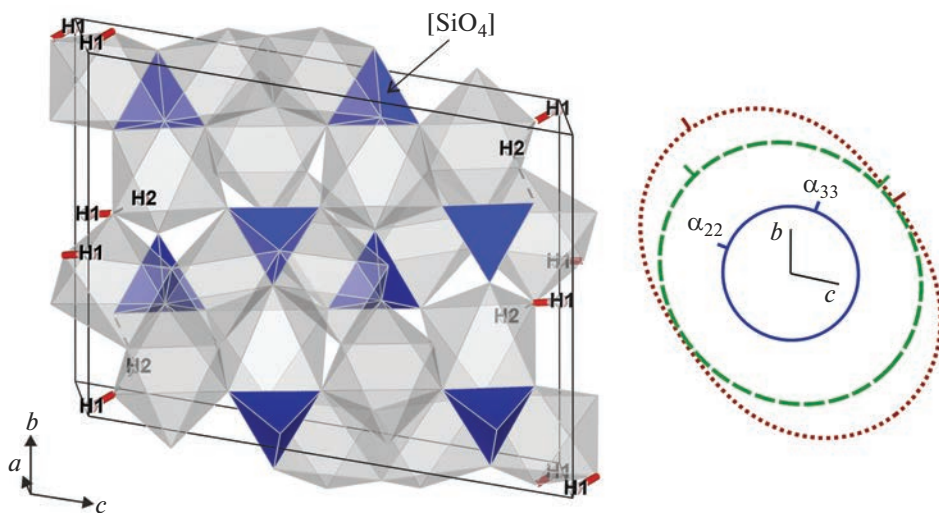
| Уравнение $l(t) = l_0 + l_1 t + l_2 t^2$           |                                                   |                                                   |                                                   |                                               |
|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| $a(t)$ , Å                                         | $b(t)$ , Å                                        | $c(t)$ , Å                                        | $\alpha(t)$ , град                                | $V(t)$ , Å <sup>3</sup>                       |
| $4.7455(1) + 0.00004591(5)t + 0.00000000354(6)t^2$ | $10.2712(2) + 0.0001193(1)t + 0.0000000231(1)t^2$ | $13.6852(3) + 0.0001631(1)t + 0.0000000239(2)t^2$ | $100.7173(2) + 0.0000611(1)t + 0.000000127(1)t^2$ | $655.422(4) + 0.02159(2)t + 0.00000316(2)t^2$ |

**Таблица 3.** Главные значения тензора термического расширения гидроксилклиногумита при некоторых температурах

| $\alpha$ ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) | Температура, $^\circ\text{C}$ |         |          |          |          |          |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|
|                                                     | –180                          | –80     | 20       | 300      | 600      | 800      |
| $\alpha_{11}$                                       | 2.01(3)                       | 5.09(1) | 9.71(1)  | 10.11(4) | 10.51(4) | 10.91(1) |
| $\alpha_{22}^*$                                     | 4.25(6)                       | 7.53(1) | 12.34(1) | 13.91(6) | 15.59(6) | 17.27(5) |
| $\alpha_{33}^*$                                     | 3.83(5)                       | 6.98(1) | 11.13(1) | 11.47(5) | 11.79(4) | 12.11(1) |
| $\mu_{b2} = \angle(\alpha_{22}, b)$ ( $^\circ$ )    | 70.1                          | 50      | 46.3     | 40       | 37.2     | 36.4     |
| $\alpha_\alpha$                                     | –0.14(2)                      | 0.29(6) | 0.66(1)  | 1.36(4)  | 2.06(3)  | 2.85(1)  |
| $\alpha_\nu$                                        | 10.1(1)                       | 19.6(3) | 33.2(3)  | 35.5(2)  | 37.9(2)  | 40.3(4)  |

\*  $\alpha_{22}$  и  $\alpha_{33}$  – наибольший и наименьший по отношению друг к другу коэффициенты термического расширения в гидроксилклиногумите в первой моноклинной установке.

*bc*. Наиболее же интенсивно расширение происходит вдоль оси тензора  $\alpha_{22}$ , близкой по направлению с кристаллографической осью *b* (большая диагональ параллелограмма) ( $\alpha_{22} = 4.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  при  $-180^\circ\text{C}$ ,  $17.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  при  $800^\circ\text{C}$ ) (рис. 5). С ростом тем-



**Рис. 5.** Кристаллическая структура гидроксилклиногумита в проекции на плоскость моноклинности *bc* (серым цветом нарисованы октаэдры  $[M(\text{F,OH})\text{O}_6]$ , синим – тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$ ) и фигуры главных значений тензора термического расширения ( $-180^\circ\text{C}$  – сплошная синяя линия,  $20^\circ\text{C}$  – пунктирная зеленая линия,  $900^\circ\text{C}$  – штриховая красная линия).

пературы фигура главных значений тензора термического расширения плавно поворачивается по часовой стрелке. Интересным является и тот факт, что при  $-180^\circ\text{C}$  соединение испытывает отрицательное угловое термическое расширение (табл. 3), которое с ростом температуры приобретает положительные значения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе в широком интервале температур изучено термическое поведение гидроксилкиногумита ( $-180 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ ). В данном температурном диапазоне соединение не испытывает структурных фазовых переходов. Примерно после  $900^\circ\text{C}$  минерал претерпевает твердофазное разложение, что, вероятно, может быть связано с его дегидратацией и нестабильностью кристаллической структуры. Термическое расширение слабо анизотропное, что обусловлено каркасным мотивом структуры, содержащей плотноупакованные октаэдры  $[M(\text{F},\text{OH})\text{O}_6]$  и изолированные тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$ . Механизм расширения может быть описан в соответствии с теорией сдвиговых деформаций в моноклинных кристаллах – в плоскости моноклинности  $bc$  максимальное расширение наблюдается практически вдоль большой диагонали параллелограмма  $bc$  ( $\alpha_{22} = 4.2 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$  при  $-180^\circ\text{C}$ ,  $17.3 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$  при  $800^\circ\text{C}$ ), минимальное – вдоль малой диагонали ( $\alpha_{33} = 3.8 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$  при  $-180^\circ\text{C}$ ,  $12.1 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$  при  $800^\circ\text{C}$ ).

Рентгеновские эксперименты выполнены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”. Работа в части отбора проб для экспериментов, интерпретации рентгеновских данных выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 0081-2022-0002, ИХС РАН), в части проведения рентгеновских экспериментов, обобщения полученных результатов – поддержана Российским научным фондом (РНФ) (№ 22-13-00317).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geijer P. Norbergite and Fluorborite, two new minerals from the Norberg mining district // *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*. 1926. V. 48(1). P. 84–85.
2. Berry A.J., James M. Refinement of hydrogen positions in natural chondrodite by powder neutron diffraction: implications for the stability of humite minerals // *Mineralogical Magazine*. 2002. V. 66(3). P. 441–449.
3. Ribbe P.H., Gibbs G.V. Crystal Structures of the Humite Minerals: III. Mg/Fe Ordering in Humite and its Relation to Other Ferromagnesian Silicates // *American Mineralogist*. 1971. V. 56(7–8). P. 1155–1173.
4. Friedrich A., Lager G.A., Kunz M., Chakoumakos B.S., Smyth J.R., Schultz A.J. Temperature-dependent single-crystal neutron diffraction study of natural chondrodite and clinohumites // *American Mineralogist*. 2001. V. 86(9). P. 981–989.
5. Pekov I.V., Gerasimova E.I., Chukanov N.V., Kabalov Yu.K., Zubkova N.V., Zador A.E., Yapaskurt V.O., Gekimiyants V.M., Pushcharovskii D. Yu. Hydroxylchondrodite  $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ : A new mineral of the humite group and its crystal structure // *Doklady Earth Sciences*. 2011. V. 436. P. 230–236.
6. Ferraris G., Prencipe M., Sokolova E., Gekimiyants V.M., Spiridonov E.M. Hydroxylclinohumite, a new member of the humite group: Twinning, crystal structure and crystal chemistry of the clinohumite subgroup // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2000. V. 215(3). P. 169–173.
7. Wunder B., Medenbach O., Daniels P., Schreyer W. First synthesis of the hydroxyl end-member of humite,  $\text{Mg}_7\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})_2$  // *American Mineralogist*. 1995. V. 80. P. 638–640.
8. Redhammer G.J., Roth G., Amthauer G.  $\text{Ca}_3\text{GeO}_4\text{Cl}_2$  with a norbergite-like structure // *Acta Cryst.* 2007. C63. i69–i72.
9. Voron'ko Yu.K., Sobol' A.A., Shukshin V.E., Zagumennyi A.I., Zavartsev Yu.D., Kutovoi S.A. Structural transformations in  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  and  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  crystals containing isolated  $[\text{SiO}_4]$  complexes: Raman spectroscopic study // *Phys. Solid State*. 2012. V. 54. P. 1635–1642.
10. Melcher C.L., Schweitzer J.S. Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate: a fast, efficient new scintillator // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 1992. V. 39(4). P. 502–505.
11. Yu Ye, Smyth J.R., Jacobsen S.D., Céline G. Crystal chemistry, thermal expansion, and Raman spectra of hydroxyl-clinohumite: implications for water in Earth's interior // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2013. V. 165. P. 563–574.

12. Liu D., Pang Y., Yu Ye, Jin Z., Smyth J.R., Yang Y., Zhang Z., Wang Z. Crystal chemistry, thermal expansion, and Raman spectra of hydroxyl-clinohumite: implications for water in Earth's interior // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2013. V. 165. P. 563–574.
13. Sasaki A., Himeda A., Konaka H., Muroyama N. Ab initio crystal structure analysis based on powder diffraction data used PDXL // *Rigaku J.* 2010. V. 26. P. 10–14.
14. Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N., Filatov S.K. RietveldToTensor: Program for Processing Powder X-Ray Diffraction Data under Variable Conditions // *Glass Phys. Chem.* 2018. V. 44. P. 33–40.
15. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. V. 44. P. 1272–1276.
16. Zulumyan N., Isahakyan A., Beglaryan H., Melikyan S. A study of thermal decomposition of antigorite from dunite and lizardite from peridotite // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 131. P. 1201–1211.
17. Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Гончаров А.Г. Синтез и термическое поведение оксобората  $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$  // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42. С. 284–290.
18. Бирюков Я.П., Филатов С.К., Вагизов Ф.Г., Зинатуллин А.Л., Бубнова Р.С. Термическое расширение антиферромагнетиков  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  вблизи температуры Нееля // *Журн. структурной химии*. 2018. Т. 59. С. 2041–2048.
19. Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Дмитриева Н.В., Филатов С.К. Термическое поведение антиферромагнетиков  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  при отрицательных температурах // *Физика и химия стекла*. 2019. Т. 45. С. 184–188.
20. Филатов С.К. Обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры // *Кристаллография*. 2011. Т. 56(6). С. 1019–1028.

## КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ГРАНИЦА ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ  
Tm–As–S И Tm–As–Se© 2023 г. Т. М. Ильяслы<sup>1</sup>, Г. Г. Гахраманова<sup>1</sup>, З. И. Исмаилов<sup>1</sup>, \*<sup>1</sup>Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, 1148 Азербайджан

\*e-mail: zakir-51@mail.ru

Поступила в редакцию 10.02.2022 г.

После доработки 03.08.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

На основании данных, полученных комплексными методами физико-химического анализа по исследованию различных разрезов тройных систем Tm–As–S(Se) и используя литературные данные, определена граница области стеклообразования системы Tm–As–S и Tm–As–Se. Установлено, что при скорости охлаждения 10°C/мин в системе Tm–As–S область стеклообразования стекла системы составляет 33 ат. % от общей площади треугольника, а при скорости охлаждения 10<sup>2</sup>°C/мин 51 ат. % от общей площади треугольника. В системе Tm–As–Se при указанных режимах охлаждения область стекла составляет 35 и 54 ат. % соответственно.

**Ключевые слова:** синтез, стекло, температура, сплав, система, полупроводник**DOI:** 10.31857/S0132665122100031, **EDN:** NOTPOQ

## ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные полупроводниковые стекла являются перспективными материалами для электронной техники [1–6]. Наиболее характерными представителями этого класса соединений являются трисульфид (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) и триселенид (As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) мышьяка, а также стеклообразные вещества на основе этих стеклообразующих соединений.

Стеклообразные материалы принадлежат к большой группе неорганических материалов, имеющих все большее значение в современной электронной промышленности. Разработка новых методов синтеза многофункциональных веществ высокой чистоты – важнейшая проблема современной неорганической химии. К этим веществам относятся халькогениды р-элементов III–V группы Периодической Системы, обладающие полупроводниковыми свойствами [7–9].

Комплексные исследования физических и физико-химических свойств новых халькогенидных стеклообразных полупроводников, связанные с поиском материалов с повышенной электро- и фотопроводимостью, вызывают практический интерес.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза сплавов использовали элементы следующей чистоты As-B5, Tm-A-1, сера марки “о. с. ч.” для анализа и селен марки В-4.

Синтез исходных двойных и тройных сплавов проводили прямым ампульным методом ступенчато, во вращающихся печах. Сначала температуру печи поднимали до 450°C. При этой температуре металлы интенсивно взаимодействуют с халькогенами. Для сплавления сплавов температуру печи поднимали до 900–1000°C, далее выдержи-



**Таблица 1.** Стеклообразование по разрезам тройной системы Tm–As–S

| Разрезы                                                        | Область стеклообразования со скоростью охлаждения |                         | Результаты МСА     |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|--------------------|
|                                                                | 10°C/мин.                                         | 10 <sup>2</sup> °C/мин. |                    |
| AsS–Tm                                                         | 3 ат. %                                           | 5 ат. %                 | Стекло мутная фаза |
| AsS–TmS                                                        | 7 ат. %                                           | 10 ат. %                | Мутная фаза        |
| AsS–Tm <sub>2</sub> S <sub>3</sub>                             | 5 ат. %                                           | 7 ат. %                 | Мутная фаза        |
| As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> –Tm                             | 5 ат. %                                           | 9 ат. %                 | Мутная фаза        |
| As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> –TmS                            | 3 ат. %                                           | 5 ат. %                 | Мутная фаза        |
| As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> –Tm <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | 4 ат. %                                           | 7 ат. %                 | Мутная фаза        |
| As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> –TmS                            | 6 ат. %                                           | 8 ат. %                 | Мутная фаза        |

**Таблица 2.** Стеклообразование по разрезам тройной системы Tm–As–Se

| Разрезы                                                          | Область стеклообразования со скоростью охлаждения |                         | Результаты МСА |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|----------------|
|                                                                  | 10°C/мин.                                         | 10 <sup>2</sup> °C/мин. |                |
| AsSe–Tm                                                          | 4 ат. %                                           | 7 ат. %                 | Мутная фаза    |
| AsSe–TmSe                                                        | 5 ат. %                                           | 9 ат. %                 | Мутная фаза    |
| As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> –Tm                              | 7 ат. %                                           | 10 ат. %                | Мутная фаза    |
| As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> –TmSe                            | 9 ат. %                                           | 12 ат. %                | Мутная фаза    |
| As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> –Tm <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> | 10 ат. %                                          | 16 ат. %                | Мутная фаза    |

вая 2 ч. эту температуру, сплавы охлаждали со скоростью 10°C/мин и 10<sup>2</sup>°C/мин до комнатной температуры. Стекла систем с участием серы получены в компактном виде рубинового цвета, а сплавы с участием селена серовато-черного цвета. Сплавы исследовали методами ДТА, РФА, измерением микротвердости и определением плотности. При этом ДТА сплавов проводили на пирометре НТР-73 и Термоскан-2, РФА-осуществляли на дифрактометре фирмы “Bruker” марки D8 Advance (на CuK<sub>2</sub>-излучение). Для исследования МСА использовали микроскоп марки МИМ-7, МИМ-8, микротвердость сплавов системы измеряли на микротвердомере ПМТ-3.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящей работе приводятся результаты исследования полученных методами физико-химического анализа разрезов As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–Tm, AsS–Tm, AsS–TmS, AsS–Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, TmS–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и сплавов на основе стеклообразующих соединений AsS, AsSe, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Для исследования подобных разрезов тройной системы Tm–As–Se были использованы и литературные данные некоторых тройных систем [9–15].

После установления области стеклообразования исследовали некоторые макроскопические свойства, т.е. температуру стеклования ( $T_g$ ), температуру кристаллизации ( $T_k$ ), микротвердость ( $H_{\mu}$ ) и плотность ( $d$ ) полученных стекол.

Область стеклообразования по разрезам в сульфидных и селенидных системах приводятся в табл. 1, 2.

По результатам данных, полученных при исследовании разрезов указанных в табл. 1, 2 установлена граница области стеклообразования тройной системы Tm–As–S (рис. 1).

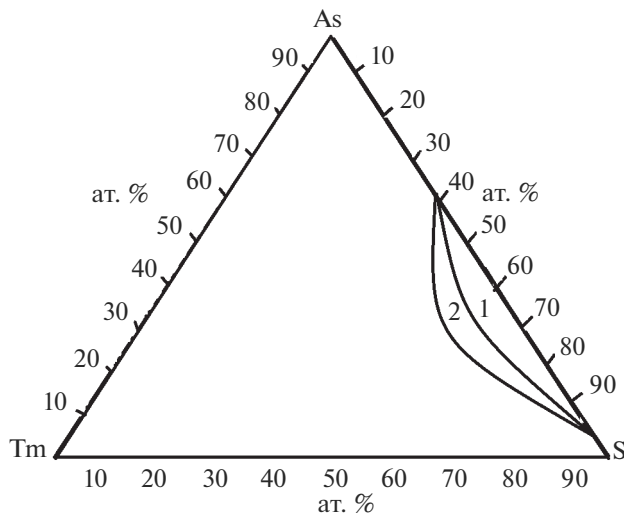


Рис. 1. Область стеклования в системе Tm–As–S: 1 –  $v = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , 2 –  $v = 10^2^\circ\text{C}/\text{мин}$

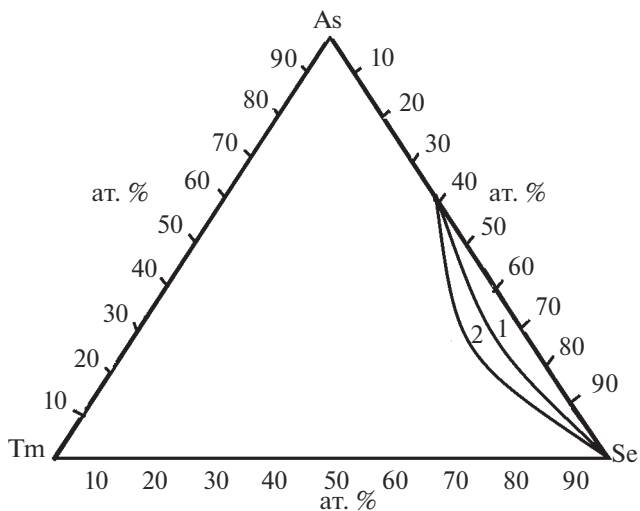


Рис. 2. Область стеклования системы Tm–As–Se: 1 –  $v = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , 2 –  $v = 10^2^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

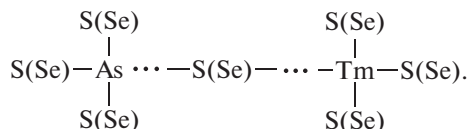
Рассчитано, что область стекла при скорости охлаждения  $v = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , составляет 33 ат. % от общей площади треугольника, а при  $v = 10^2^\circ\text{C}/\text{мин}$ , 51 ат. % от общей площади треугольника.

На основании полученных данных при исследовании разрезов AsSe–Tm, As–TmSe, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Tm, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–TmSe, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Tm<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> системы Tm–As–Se очерчены границы области стеклования в тройной системе (рис. 2).

Определена граница области стеклообразования в тройной системе Tm–As–Se и установлено, что область стекла составляет 35 и 54 ат. % от общей площади треугольника Tm–As–Se при  $v = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$  и  $v = 10^{2^\circ}\text{C}/\text{мин}$  соответственно.

Судя по результатам исследования установлено, что область стеклообразования в селенидных системах шире, чем в сульфидных системах; а также зависит от скорости охлаждения, т.е. увеличение скорости охлаждения увеличивает область стеклообразования (рис. 1, 2)

По значениям макроскопических свойств  $T_g$ ,  $d$ ,  $H_u$  установлено, что значения плотности, температура стеклования и микротвердости увеличивается. Этот факт говорит о том, что в стеклах образуются новые структурные единицы следующего состава



Таким образом, выявлено, что в стеклах кроме структурных единиц  $\text{AsX}_{3/2}$ ,  $\text{X}-(\text{S,Se})$ , участвует и вышеуказанная сложная структурная единица.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дембовский С.А. Стеклообразование. М.: Наука, 1990. 380 с.
2. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. ЛГУ. 1983. 263 с.
3. Цэндин К.Д. Электронные явления в стеклообразных полупроводниках. М.: Наука, 1996. 486 с.
4. Козюхин С.А., Файрушин А.Р., Воронков Э.Н. Свойства аморфных пленок халькогенидов мышьяка, модифицированных комплексными соединениями редкоземельных элементов // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39(8). С. 1012–2016.
5. Фатуллаева Г.М., Бахтиярлы И.Б., Керимли О.Ш. Физико-химические исследования стеклообразования в системе  $\text{As}_2\text{S}_3-\text{Er}_2\text{O}_3$ . // Журн. Учен. Записки. 2017. № 2. С. 102–106.
6. Худиева А.Г., Ильяслы Т.М., Исмаилов З.И. Исследование тройной системы Nd–As–S по различному разрезом // Международный журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 4(5). С. 902–905.
7. Mochalov L., Logunov A., Zelentsov S., Kudryashov M., Nezhdanov A., Gogova D., Mashin A.A. Novel method for synthesis of arsenic sulfide films employing conversion of arsenic monosulfide in a plasma discharge // Superlattices and Microstructures. 2018. V. 120. P. 264–271.
8. Ильяслы Т.М., Гахраманова Г.Г., Исмаилов З.И. // Стеклообразование в тройной системе Tm–As–S // East European Scientific J. 2018. № 3(2). С. 60–64.
9. Zakery A., Elliott S. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review // J. Non-Crystalline Solids. 2003. № 1–3(330). P. 1–12.
10. Ilyasly T.M., Gahramanova G.H., Abbasova R.F., Veysova S.M., Ismailov Z.I. Investigation of the electrical properties of glasses of Tm–As–S and Tm–As–Se systems // Neü materials, Compounds and Applications. Baku: 2021. V. 5. № 3. P. 227–234.
11. Ильяслы Т.М., Гахраманова Г.Г., Наджафоглы Г. Кристаллизация стекло на основе  $\text{As}_2\text{S}_3$  с участием Tm методом ДТА // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). 2019. Т. 3(60). С. 44–46.
12. Ильяслы Т.М., Садыгов Ф.М., Байрамова У.Р., Мамедова Л.М., Кахраманова Г.Г. Квазибинарные разрезы  $\text{As}_2\text{S}_3-\text{TmS}$  и  $\text{As}_2\text{S}_3-\text{Tm}_2\text{S}_3$  тройной системы Tm–As–S // Межд-ный журн. прекд. и фунда-ных иссл-ный. 2017. № 8. Ч. 1. С. 40–44.
13. Ильяслы Т.М., Худиева А.Г., Исмаилов З.И. Стеклообразования и свойства стекол на основе  $\text{As}_2\text{S}_3$  с участием Dy и его сульфидов // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). 2019. Т. 3(60). С. 62–66.
14. Ashok U., Monali V., Yogesh S. Synthesis of Nanostructured  $\text{As}_2\text{S}_3$  thin films by chemical Route: Effect of complexing agent // International Conference: Benchmarks in Engineering Science and Technology ICBEST, -7-8 September, 2012. P. 15–17.
15. Ильяслы Т.М., Гасанова Д.Т., Исмаилов З.И. Исследование области стеклообразования по разрезам  $\text{As}_2\text{S}_3-\text{HoS}$  и  $\text{As}_2\text{S}_3-\text{Ho}_2\text{S}_3$  // Восточно Европейский журн. 2021. Т. 2(66). С. 72–77.
16. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы. М.: Наука, 1984. 176 с.