

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIX

№ 11

Москва
2025

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

У78 **Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXIX,
№ 11 (292). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2025. – 100 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XXI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-2025», XXXIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2025», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Агеева А.Д., Пичугин К.А., Степанова У.А., Мурадова А.Г. Получение перовскитных нанокристаллов CsPbBr₃, покрытых оболочкой SiO₂	6
Базуров И.А., Королёва М.Ю. Подходы к моделированию устойчивости наноэмульсий в еЛипосомах	9
Бейзак К.Н., Хакимов К.Т., Мурадова А.Г. Синтез структур типа ядро/оболочка/оболочка CdSe@CdS@SiO₂ и контроль их количества в матрице из SiO₂	13
Газимзянов Р.И., Сбоева А.С., Мурашова Н.М. Влияние размера частиц CuO на результаты микроэмульсионного выщелачивания меди	16
Золототрубова А.А., Королёва М.Ю. Обратные эмульсий Пикеринга, стабилизированные наночастицами оксида цинка с покрытием из триэтоксикаприлилсилана	19
Колесникова Т.А., Алисултанов М.Э., Мурадова А.Г. Химический синтез наночастиц оксида неодима	23
Костарев Р.А., Коньков Ш.М., Цокур Л.В., Мурадова А.Г. Пористый катализатор на основе оксида магния для синтеза углеродных нанотрубок ..	25
Караськов А.С., Широких А.Д., Королёва М.Ю. Физико-химические свойства дисперсий липидных наночастиц с парафином, углеводородным маслом и инкапсулированным лютеином	28
Лукьянов Т.А., Непряхина Е.Н., Гришкова Д.М., Баринова Д.Д., Башлаев Л.А., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Самосборка наночастиц стеаратов металлов и смачиваемость материалов на их основе	31
Наумов И.Д., Старцев В.И. Систематизация требований к производству и потреблению органической продукции..	35
Обносков Д.В., Белозёрова Е.В., Королёва М.Ю. Влияние стеариновой кислоты на размер и стабильность липосом	38
Сафронова М.А., Шулаев С.В., Грошева В.Д., Мурашова Н.М. Противогрибковая активность жидких кристаллов лецитина с наночастицами оксида меди (II)	41
Стещенко А.А., Мамошин О.А., Коробейников М.В., Мурашова Н.М. Разработка программного обеспечения для измерения шероховатости по интерферограммам при изучении микроэмульсионного полирования металлов	44

Суркова А.М., Широких А.Д., Королева М.Ю.

Агрегативная и седиментационная устойчивость наноэмульсий с облепиховым маслом и гиалуроновой кислотой47

Шевердина К.М., Головешкин А.С., Голубь А.С.

Влияние полиморфного состава дисульфида молибдена на фототермические свойства его композитных соединений с 2D-наноразмерными аква(гидроксо)комплексами кобальта50

Янатьева А.М., Анташов В.А., Кулиева Л.Э., Королёва М.Ю.

Получение пористых нанокомпозитов с парафином для аккумуляирования тепловой энергии54

Ахметшин Э.А., Климкин И.А.

Роль среды термообработки в обратимости окраски хромсодержащих андрадитов57

Ахметшин Э.А., Климкин И.А.

Особенности взаимодействия корунда с бинарной солевой системой: тетраборат натрия-молибдат лития.....61

Ахметшин Э. А., Смирнова В. В.

Влияние термообработки на оптико-спектральные характеристики природных александритов Малышевского месторождения65

Ахметшин Э.А., Смирнова В.В., Харитонова Н.Е.

Наведение иризирующего эффекта в природных бериллах методом термообработки68

Бакаева А.В., Бутенков Д.А., Стрекалов П.В., Симоненко Н.П., Петрова О.Б.

Стеклокерамика на основе оксохлоридных свинцово-теллуридных стёкол.....72

Воронина Е.Н., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х.

Разработка методологии анализа примесной чистоты тепловых узлов установок для проведения высокотемпературных процессов.....77

Елисеева А.А., Серкина К.С., Степанова И.В.

Синтез и спектрально-люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол, солегированных гольмием и тулием.....80

Князькова О.В., Серкина К.С., Степанова И.В.

Исследование физических свойств натрий-германатных стекол, активированных висмутом, тулием и эрбием83

Костиков В.А., Нефедов О.А., Леонович Б.Н., Довнарвич А.Д., Аветисов И.Х.

Моделирование процесса выращивания кристаллов CdTe из расплава, активированного низкочастотными вибрациями86

Терехова А.Б., Бутенков Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б.

Исследование структуры стёкол системы $PbCl_2-PbO-GeO_2$ методами колебательной спектроскопии89

Фешина М.А., Медведев А.С., Шилов А.И., Власенко В.А., Перваков К.С.

Синтез и рост монокристаллов нового топологически нетривиального соединения

CaSn₂As₂93

Юшков А.А., Чистяков И.С., Серкина К.С., Стрекалов П.В., Степанова И.В.

Гетерофазный синтез соединений в системе Bi-Ge-O96

УДК 541.182

Агеева А.Д.¹, Пичугин К.А.¹, Степанова У.А.¹, Мурадова А.Г.¹**Получение перовскитных нанокристаллов CsPbBr₃, покрытых оболочкой SiO₂**

Агеева Ангелина Дмитриевна – бакалавр 4 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, ageevalina@bk.ru;

Пичугин Кирилл Антонович – бакалавр 4 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, k.pichugin8m@yandex.ru;

Степанова Ульяна Алексеевна – ведущий инженер кафедры наноматериалов и нанотехнологии; uljana_stepanova@mail.ru;

Мурадова Айтан Галандар кызы – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии; aytanmuradova@gmail.com.

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Перовскитные нанокристаллы CsPbBr₃ демонстрируют уникальные оптические свойства, такие как интенсивная фотолюминесценция, высокий квантовый выход, возможность варьирования длины волны излучения во всем видимом диапазоне. Однако данные нанокристаллы подвержены воздействию кислорода воздуха, влаги и прямых солнечных лучей, в связи с чем происходит деградация фотолюминесцентных свойств. Существует различные способы повышения стабильности перовскитных нанокристаллов, одних из которых является инкапсулирование в оболочку из SiO₂. В данной работе получены перовскитные нанокристаллы CsPbBr₃, покрытые оболочкой SiO₂. Исследованы структурные и оптические свойства полученных нанокристаллов.

Ключевые слова: перовскитные нанокристаллы, оксид кремния, фотолюминесценция.

Preparation of perovskite nanocrystals CsPbBr₃ coated with SiO₂ shellsAgeeva A.D.¹, Pichugin K.A.¹, Stepanova U.A.¹, Muradova A.G.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Perovskite nanocrystals CsPbBr₃ demonstrate unique optical properties such as intense photoluminescence, high quantum yield, and the ability to be adjusted to emit in the entire visible range. However, the exposure of this nanocrystals to air oxygen, moisture, and direct sunlight causes the degradation of their photoluminescent properties. There are various ways to improve the stability of perovskite nanocrystals, one of which is encapsulation in a SiO₂ shell. In this work, perovskite nanocrystals of CsPbBr₃ encapsulated in SiO₂ shell have been prepared. The structural and optical properties of the obtained nanocrystals were investigated.

Key words: perovskite nanocrystals, silicon oxide, photoluminescence.

Введение

В последние десятилетия особое внимание научного сообщества приковано к перовскитным нанокристаллам (ПНК), благодаря их уникальным оптическим и электронным свойствам. Наиболее изученными ПНК являются галогенидные перовскиты, составом CsPbBr₃, обладающие высоким квантовым выходом фотолюминесценции, узкой шириной эмиссионного пика [1] и высокой устойчивостью к фотодegradации по сравнению с органическими аналогами [2]. Перовскитные нанокристаллы CsPbBr₃ находят широкое применение в таких областях, как светодиоды, лазерные источники, солнечные элементы и фотодетекторы. Однако несмотря на эти преимущества, их практическое использование всё ещё ограничивается малой стабильностью при воздействии внешних факторов. Высокая гигроскопичность, чувствительность к кислороду и повышенным температурам приводят к деградации кристаллической структуры, вымыванию компонентов и резкому снижению интенсивности люминесценции. Эти процессы существенно сдерживают использование ПНК в оптоэлектронных устройствах и вызывают необходимость разработки эффективных методов стабилизации.

Одним из наиболее интересных подходов к повышению стабильности ПНК является наращивание на их поверхности защитных оболочек. В этом контексте особый интерес представляют структуры типа ядро-оболочка, в которых оболочкой выступает диоксид кремния (SiO₂). SiO₂ отличается высокой химической инертностью, термической стабильностью и прозрачностью в широком диапазоне длин волн, что делает его идеальным кандидатом для защиты нанокристаллов. Образование CsPbBr₃@SiO₂ позволяет не только сохранить уникальные оптические свойства перовскита, но и надёжно изолировать его от влаги и кислорода, тем самым значительно увеличивая срок службы и функциональные возможности материала [3].

Цель работы заключается в получении перовскитных нанокристаллов CsPbBr₃, инкапсулированных в оболочку из оксида кремния.

Экспериментальная часть

Перовскитные нанокристаллы составом CsPbBr₃ были синтезированы методом горячей инъекции.

На первом этапе получали прекурсор цезия взаимодействием карбоната цезия с олеиновой кислотой в органическом растворителе октадецене. Смесь нагревали до 120–150 °С в инертной атмосфере,

при этом происходило образование раствора олеата цезия.

Далее брали навеску бромида цезия в октадецене с добавлением поверхностно-активных веществ – олеиновой кислоты и олеиламина. Далее раствор нагревали до 120 °С и выдерживали до полного растворения солей. После этого температуру повышали до 150–180 °С, а затем быстро вводили предварительно нагретый прекурсор Cs-олеата, что инициировало образование нанокристаллов перовскита. После смесь быстро охлаждали с использованием ледяной бани для остановки роста нанокристаллов.

Для формирования защитной оболочки часть олеиламина заменяли на (3-аминопропил)триэтоксисилан (APTES). В присутствии APTES происходило образование тонкого слоя SiO₂, который формировался вокруг растущих нанокристаллов перовскита. Молекулы APTES гидролизуются и конденсируются, образуя силикаты, которые равномерно покрывают поверхность CsPbBr₃.

Оценку морфологии полученных структур проводили при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F. Подтверждение наличия исследуемых фаз проводилось с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE. Оптические свойства исследовались с помощью спектров фотолюминесценции, которые снимались на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon, Франция).

Результаты и обсуждение

В данной работе были получены и изучены оптические свойства перовскитных нанокристаллов состава CsPbBr₃ и CsPbBr₃@SiO₂.

На рис. 1 представлены ПЭМ изображения ПНК CsPbBr₃ и CsPbBr₃@SiO₂. ПНК CsPbBr₃ обладали кубической формой, средний размер составил 13 ± 3 нм. Для ПНК CsPbBr₃@SiO₂ наблюдалось увеличение размера частиц до среднего размера 30 ± 3 нм, наночастицы имели сферическую форму. На рисунке видно включение мелких частиц со средним размером 4 ± 1 нм в сферическую оболочку, что может свидетельствовать о формировании оболочки SiO₂ на поверхности НК CsPbBr₃.

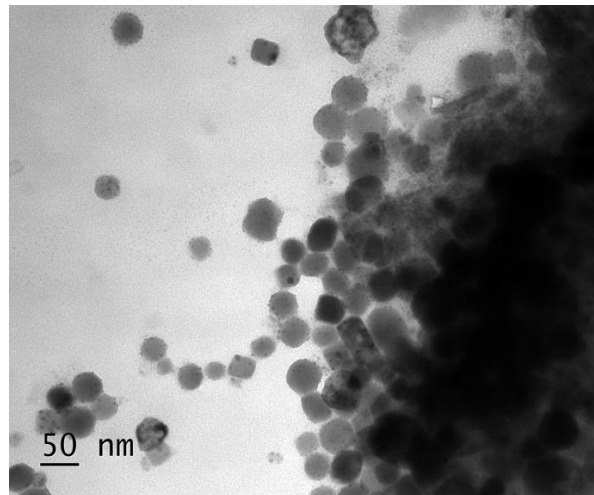
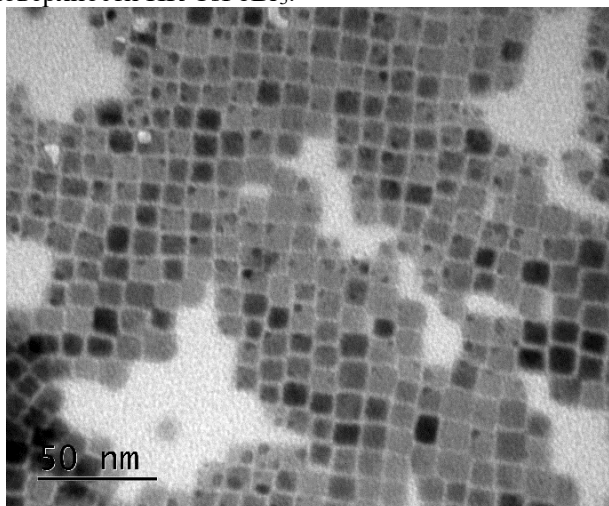


Рис. 1. ПЭМ-изображение нанокристаллов CsPbBr₃ (слева) и CsPbBr₃@SiO₂ (справа)

Наличие исследуемых фаз подтверждали при помощи рентгенофазового анализа. Дифракционные рефлексы для ПНК CsPbBr₃ совпадают со стандартом CsPbBr₃ ICDD № 96-153-0682. На рентгенограмме для ПНК CsPbBr₃@SiO₂ присутствовали рефлексы, соответствующие фазе CsPbBr₃ и стандарту ICDD №96-153-0682, а также рефлексы, соответствующие SiO₂ и стандарту ICDD № 96-154-4734.

Исследовались оптические свойства полученных ПНК. Пик поглощения для ПНК CsPbBr₃ находился на 505 нм, пик поглощения для ПНК CsPbBr₃@SiO₂ – 509 нм. Наращивание оболочки не приводило к смещению пика поглощения.

Были исследованы фотолюминесцентные свойства ПНК CsPbBr₃ и CsPbBr₃@SiO₂.

Для нанокристаллов без оболочки максимум интенсивности находился на 515 нм. Для ПНК с оболочкой из оксида кремния пик фотолюминесценции располагался на 517 нм. Результаты показывают, что инкапсулирование перовскитных нанокристаллов в оболочку SiO₂ не приводит к смещению спектров фотолюминесценции.

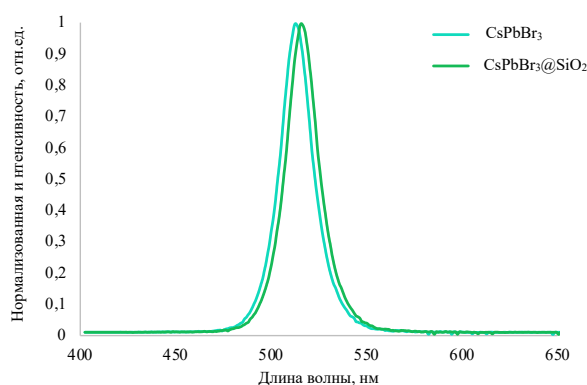


Рис. 2. Спектры ФЛ перовскитных НК CsPbBr₃ и CsPbBr₃@SiO₂

Таким образом, наращивание оболочки из оксида кремния не приводит к изменению свойств ПНК CsPbBr₃ и может способствовать защите ПНК от воздействия внешних факторов и повышению их стабильности.

Заключение

В данной работе были получены и исследованы ПНК CsPbBr_3 и $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$. Для ПНК CsPbBr_3 средний размер составил 13 ± 3 нм. Наращивание оболочки приводило к росту частиц до 30 ± 3 нм. Формирование оболочки из SiO_2 на поверхности ПНК CsPbBr_3 не приводило к изменению оптических свойств. Пики поглощения находились на 505 и 509 нм для ПНК CsPbBr_3 и $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$, соответственно. Максимумы спектров фотolumинесценции для ПНК CsPbBr_3 и $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ располагались на 515 и 517 нм, соответственно.

Создание структур $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ может способствовать защите ПНК от воздействия внешних факторов и повышению их стабильности, что позволит расширить области применения ПНК.

Список литературы

1. Nedelcu G., Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M. I., Grotevent M. J., Kovalenko M. V. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, I}$) // Nano Letters. – 2015. – Vol. 15, No. 8. – P. 5635–5640.
2. Pan J., Quan L. N., Zhao Y. B., Peng W., Murali B., Sarmah S. P., Yuan M. J., Sinatra L., Alyami N. M., Liu J. K. et al. Highly efficient perovskite-quantum-dot light-emitting diodes by surface engineering // Advanced Materials. – 2016. – Vol. 28, No. 42. – P. 8718–8725.
3. Song W., Wang Y., Wang B., Yao Y., Wang W., Wu J., Shen Q., Luo W., Zou Z. Super stable $\text{CsPbBr}_3@\text{SiO}_2$ tumor imaging reagent by stress-response encapsulation // Nano Research. – 2020. – Vol. 13, No. 3. – P. 795–801.

УДК 549.753.1

Базуров И.А., Королёва М.Ю.

Подходы к моделированию устойчивости наноэмульсий в eЛипосомах

Базуров Илья Андреевич – аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии; bazurovwork@gmail.com.

Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Рассмотрены подходы к численному моделированию агрегативной устойчивости прямых наноэмульсий в eЛипосомах – перспективных носителей для одновременной доставки липофильных, гидрофильных и амфифильных соединений. Для создания и успешного применения подобных структур необходимо, чтобы нанокapли масла были устойчивы во внутреннем пространстве липосомы. Одним из способов прогнозирования агрегативной устойчивости дисперсных систем является прямое численное моделирование движения и взаимодействия частиц дисперсной фазы. С учетом теории ДЛФО авторами были получены выражения для расчета сил и энергий парного взаимодействия нанокapли с внутренней липидной оболочкой липосомы. Было разработано программное обеспечение, позволяющее проводить прямое моделирование и визуализацию процессов агрегации нанокapель, заключенных во внутреннем пространстве липосом.

Ключевые слова: eЛипосомы, наноэмульсии, агрегативная устойчивость, динамика Ланжевена.

Approaches to modeling the stability of nanoemulsions in eLiposomes

Bazurov I.A., Koroleva M.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The article discusses approaches to the numerical modeling of the aggregative stability of O/W nanoemulsions in eLiposomes that are promising carriers for simultaneous delivery of lipophilic, hydrophilic, and amphiphilic compounds. In order to create and successfully apply such structures, the oil nanodroplets must be stable within the liposome's internal space. One of the ways to predict the aggregative stability of dispersed systems is direct numerical modeling of the motion and interaction of the dispersed particles. Using the DLVO theory, the authors derived formulas to calculate the forces and energies of the interaction between a nanodroplet and a liposome's lipid shell. Software was developed for the direct modeling and visualization of nanodroplet aggregation processes within the internal space of liposomes.

Key words: eLiposomes, nanoemulsions, aggregative stability, Langevin dynamics.

Введение

Большое количество публикаций, связанных с проведенными за последние десятилетия исследованиями в области медицины, говорят о больших перспективах в использовании различных наноструктур и наноматериалов как носителей для адресной доставки лекарственных препаратов [1]. Одним из вариантов таких носителей являются eЛипосомы (eLiposomes), которые представляют собой наноэмульсию "масло-в-воде", окруженную фосфолипидной мембраной, что позволяет одновременно доставлять препараты различной природы, используя уже известные подходы к таргетной терапии с применением липосом. Термин eЛипосомы был впервые предложен Питтом в 2012 г. [2].

Для эффективного конструирования и применения eЛипосом разного состава, необходимо прогнозирование агрегативной устойчивости наноэмульсий в ограниченном объеме. Процессы агрегации в системах с наночастицами могут быть исследованы путем математического моделирования, с применением метода динамики Ланжевена, при этом сохраняется достаточная точность расчетов с небольшими затратами машинного времени, по сравнению с другими методами. [3].

Информации о моделировании агрегации конкретно для случая нанодисперсий, заключенных во внутренней полости липосом, крайне мало. Таким образом, целью данной работы является

модификация классической математической модели метода динамики Ланжевена, путем добавления в нее выражений для расчета Ван-Дер-Ваальсовских сил притяжения и сил электростатического отталкивания, действующих на частицы дисперсной фазы со стороны липидной оболочки липосомы.

Расчетная часть

Подходы к выводам выражений для расчета потенциальной энергии и силы Ван-Дер-Ваальсового притяжения для макроскопических объектов представлены в [4].

Рассмотрим случай, когда сферическая частица находится в сферической полости внутри бесконечного тела и притягивается к стенке этой полости. Схема постановки задачи показана на рис. 1.

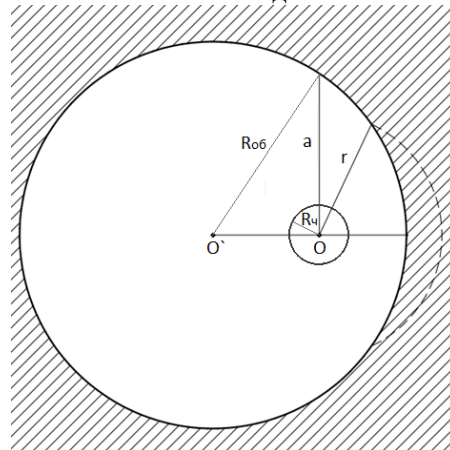


Рис.1. Схема задачи.

На схеме ось Х направлена горизонтально вправо, ось Y – вертикально вверх, точка О' обозначает положение центра сферической полости, О – положение центра частицы. При этом, радиус полости (оболочки) обозначим как $R_{об}$, а радиус частицы – $R_ч$, расстояние между центром сферы и центром частицы – $C=O'O$. Согласно работе [4], в общем случае энергия Ван-Дер-Ваальсового взаимодействия макроскопических объектов определяется выражением:

$$E_{\pi} = - \int_{V_1} dv_1 \int_{V_2} dv_2 \frac{\lambda q^2}{r^6} \quad (1)$$

где q – объемная концентрация атомов, λ – постоянная Лондона-Ван-Дер-Ваальса, r – расстояние между элементарными объемами dv_1 и dv_2 .

Аналогично рассмотренному в [4] случаю, можно выделить сегмент тонкостенной сферы, находящийся на расстоянии r от рассматриваемой точки центра частицы, который на рисунке 1 изображен пунктирной дугой с радиусом. Воспользуемся выражением для площади поверхности сферического сегмента, образованного пересечением сфер $O'R_{об}$ и O :

$$S_r = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta r^2 \sin\theta = 2\pi r^2 (\cos\theta_2 - \cos\theta_1) \quad (2)$$

где θ_1 и θ_2 – пределы изменения значения угла между осью OX и отрезком or при интегрировании. Для определения пределов интегрирования, найдем $\cos\theta_2$:

$$\cos\theta_2 = \frac{x^*}{r} = \frac{R^2 - C^2 - r^2}{2rC} \quad (3)$$

где x^* , y^* – координаты точки пересечения линий поверхностей в плоскости $XO'Y$.

В отличие от случая в работе [4], в рассматриваемой задаче центр масс частицы притягивается к телу, окружающему ее со всех сторон. Поэтому будем считать, что весь объем тела снаружи полости $O'R_{об}$ делится на две части плоскостью, проходящую через центр частицы, которые одновременно притягивают ее в противоположных направлениях вдоль оси x . На рисунке 1 разделяющая плоскость проходит через луч oa перпендикулярно плоскости рисунка. Таким образом, будем условно считать объемы фрагментов, находящийся слева от центра частицы отрицательными, а справа – положительными. Тогда, при $\theta_1 = 0$, для случая $r < a = \sqrt{R_{об}^2 - C^2}$:

$$S_1 = 2\pi r^2 \left(\frac{R^2 - C^2 - r^2}{2rC} - 1 \right) = \pi \frac{r}{C} ((C+r)^2 - R^2) \quad (4)$$

Если же $r > a$, то $\theta_1 = \frac{\pi}{2}$:

$$S_2 = 2\pi r^2 \left(\frac{R^2 - C^2 - r^2}{2rC} + 1 \right) = -\pi \frac{r}{C} ((C-r)^2 - R^2) \quad (5)$$

Согласно [4] также имеем выражение для потенциальной энергии взаимодействия

произвольного элементарного объема и частицы сферической формы:

$$E_{\pi} = - \frac{\lambda q \pi}{R} \left(\frac{2R_{\pi}}{(R+R_{\pi})^3} + \frac{2R_{\pi}}{(R-R_{\pi})^3} + \frac{1}{(R+R_{\pi})^2} - \frac{1}{(R-R_{\pi})^2} \right) \quad (6)$$

где R_{π} – радиус частицы, R – расстояние между элементарным объемом и центром частицы.

Тогда, выражение для энергии притяжения частицы и бесконечного объема окружающего частицу тела за пределами сферы $O'R_{об}$ запишется в виде:

$$E_{\pi} = - \frac{\lambda q^2 \pi^2}{C} \frac{1}{12} \left(\int_{R_{об}-C}^{\sqrt{R_{об}^2 - C^2}} ((C+R)^2 - R_{об}^2) \left(\frac{2R_{\pi}}{(R+R_{\pi})^3} + \frac{2R_{\pi}}{(R-R_{\pi})^3} + \frac{1}{(R+R_{\pi})^2} - \frac{1}{(R-R_{\pi})^2} \right) dR - \int_{\sqrt{R_{об}^2 - C^2}}^{R_{об}+C} ((C+R)^2 - R_{об}^2) \left(\frac{2R_{\pi}}{(R+R_{\pi})^3} + \frac{2R_{\pi}}{(R-R_{\pi})^3} + \frac{1}{(R+R_{\pi})^2} - \frac{1}{(R-R_{\pi})^2} \right) dR \right) \quad (7)$$

Пределы интегрирования конечны, так как при $R > R_{об} + C$ положительная и отрицательная области объема вносят равный вклад в притяжение частицы. Результат может быть записан в форме:

$$E_{\infty}^{R_{об}} = - \frac{A}{6} \left(\ln \left| \frac{x-2CR_{\pi}}{x+2CR_{\pi}} \right| - \frac{2R_{об}^2 R_{\pi}}{C} \left(\frac{1}{x-2CR_{\pi}} + \frac{1}{x+2CR_{\pi}} \right) + \frac{4R_{\pi}(R_{об}^2 + C^2)}{Cx} \right) \quad (8)$$

где $x = R_{об}^2 - R_{\pi}^2 - C^2$.

Тогда, энергия притяжения частицы и сферической оболочки конечной толщины определяется выражением:

$$E_{\pi} = E_{\infty}^{R_{об}} - E_{\infty}^{R_{об}+\delta} \quad (9)$$

где δ – толщина оболочки.

Дифференцируя по переменной C выражение (11) найдем зависимость силы от расстояния, с которой частица притягивается к стенке:

$$F_{\infty}^{R_{об}} = \frac{A}{3} \left(\frac{R_{\pi}+C}{x-2CR_{\pi}} + \frac{R_{\pi}-C}{x+2CR_{\pi}} + \frac{R_{об}^2 R_{\pi}}{C^2} \left(\frac{x-2C^2-4CR_{\pi}}{(x-2CR_{\pi})^2} + \frac{x-2C^2+4CR_{\pi}}{(x+2CR_{\pi})^2} \right) + \frac{R_{об}^2 - C^2}{x^2} - \frac{R_{об}^2 + C^2}{2C^2 x} \right) \quad (10)$$

$$F_{\pi} = F_{\infty}^{R_{об}} - F_{\infty}^{R_{об}+\delta} \quad (11)$$

Выражение для расчета энергии электростатического взаимодействия макроскопических объектов представлен в работе [5]:

$$E_0 = 2\pi R_{эф} \int_h^{\infty} E_{уд}(H) dH \quad (12)$$

где $E_{уд}(H)$ – функция зависимости энергии взаимодействия двух поверхностей, h – минимальное расстояние между поверхностями, H – расстояние между взаимодействующими поверхностями.

При этом, выражение для $R_{эф}$ имеет вид [6]:

$$\frac{1}{R_{эф}} = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \sin^2 \varphi \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_1} \right) \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (13)$$

где R_1 и R_1'' – главные радиусы кривизны первого тела, R_2 и R_2'' – главные радиусы кривизны второго тела, φ – угол между главными осями тел.

Тогда, в качестве выражения для энергии отталкивания сферической частицы от стенок сферической оболочки при различных потенциалах

может быть использована модифицированная формула из [17]:

$$E_o = 2\pi\epsilon\epsilon_0 \frac{R_q R_{ob}}{R_q - R_{ob}} \left((\xi_q + \xi_{ob})^2 \ln(1 + e^{-\kappa h}) + (\xi_q - \xi_{ob})^2 \ln(1 - e^{-\kappa h}) \right) \quad (14)$$

где ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, ξ_q — дзета-потенциал частицы, ξ_{ob} — дзета-потенциал оболочки, κ — обратная Дебаевская длина.

Дифференцируя по h выражение для энергии можно получить выражение для силы отталкивания:

$$F_o = 2\pi\epsilon\epsilon_0 \frac{R_q R_{ob}}{R_q - R_{ob}} \kappa \left((\xi_q - \xi_{ob})^2 \frac{e^{-\kappa h}}{1 - e^{-\kappa h}} - (\xi_q + \xi_{ob})^2 \frac{e^{-\kappa h}}{1 + e^{-\kappa h}} \right) \quad (15)$$

Для проверки представленных выше выражений, энергии взаимодействия частицы со сферическими оболочками разного диаметра сравнивались с результатами расчетов для случая взаимодействия сферической частицы с плоской стенкой, взятых из работ [4, 5]. Для расчетов размер частиц был выбран равным 50 нм, толщина оболочки принималась равной 5 нм, постоянная Гамакера для частицы и оболочки одинаковая и равна $3,9 \cdot 10^{-21}$ Дж, дзета-потенциал частицы и оболочки составлял -50 мВ, дисперсионной средой являлся 0,15М раствор NaCl с диэлектрической проницаемостью 76,816, температура системы составляла 298 К. На рис. 2. Представлены потенциальные кривые взаимодействия на расстояниях от 0 до 5 нм для сферической частицы и оболочки при диаметрах липосомы 1000, 500 и 250 нм (кривые б, в и г соответственно). Потенциал поверхности частицы и оболочки составлял -50 мВ. Кривая "а" соответствует взаимодействию плоской стенки и сферической частицы.

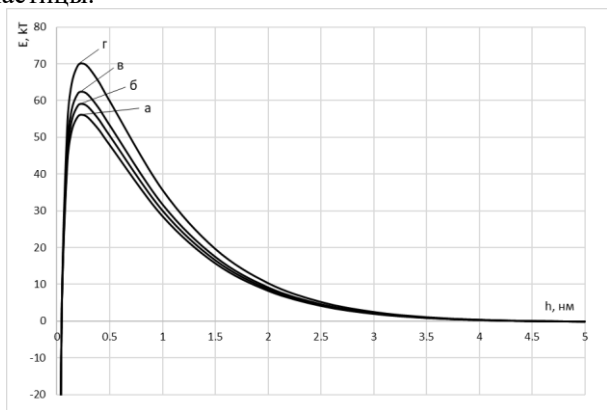


Рис. 2. Потенциальные кривые взаимодействия частицы и внутренней поверхности липосомы при различных значениях диаметра оболочки: бесконечный (а); 1000 нм (б); 500 нм (в); 250 нм (г).

Представленные кривые (рис. 2) показывают, что величина потенциального барьера зависит от соотношения размеров частицы и липосомы: с уменьшением R_{ob}/R_q вклад кривизны поверхностей взаимодействующих тел оказывает все более сильное влияние на величину потенциальной энергии, а значит и силы притяжения и отталкивания.

Для проведения пробных вычислительных экспериментов по моделированию процесса агрегации наноэмульсии во внутреннем пространстве еЛипосомы, полученные формулы (14, 17) были включены в математическую модель, использованную в работе [3], при тех же начальных параметрах симуляции. Дисперсная система, включающая 100 капель масла, находилась в сферической модельной ячейке диаметром 500 нм, имитирующей липосому, при этом капли не могли покинуть ее пределы при перемещении. Все частицы дисперсной фазы имели сферическую форму и одинаковый диаметр 50 нм.

Для качественной иллюстрации влияния стенки еЛипосомы на стабильность наноэмульсии внутри нее, были проведены несколько пробных симуляций с различными ζ -потенциалами капель ζ_k и оболочки ζ_o . На рис. 3 представлены соответствующие характерные изображения модельных ячеек в одинаковый момент времени (5 мс).

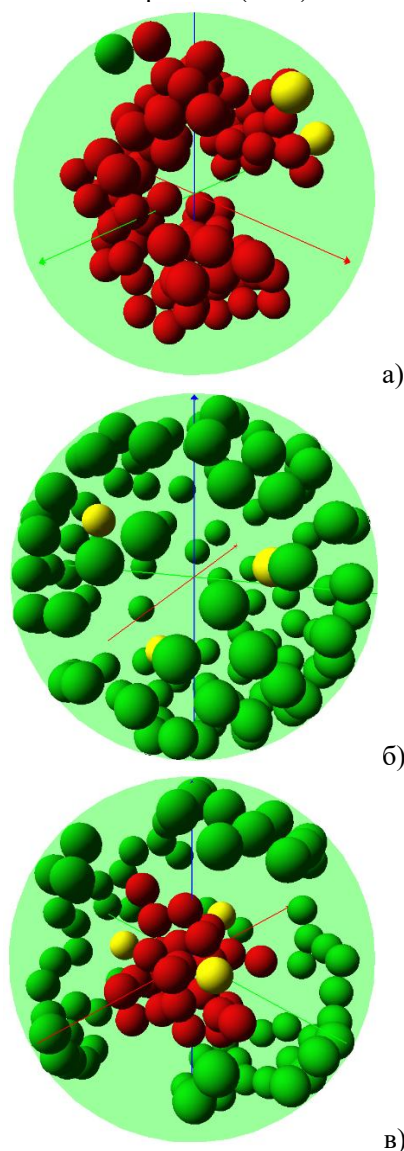


Рис. 3. Изображения моделируемых систем: $\zeta_k = -20$ мВ, $\zeta_o = -50$ мВ (а); $\zeta_k = -50$ мВ, $\zeta_o = -20$ мВ (б); $\zeta_k = -20$ мВ, $\zeta_o = -20$ мВ (в).

На рис. 3. желтым показаны свободные частицы, красным — частицы, агрегированные между собой,

зеленым – связанные со стенкой. В зависимости от значений ζ_k и ζ_0 , наблюдается различный характер протекания процесса агрегации: образование крупных кластеров в объеме липосомы (рис. 3а), образование слоя частиц на стенке (рис. 3б) или некоторое распределение между агрегатами в объеме и на стенке.

Заключение

Методы математического моделирования, такие как метод динамики Ланжевена, могут быть использованы для исследования процессов агрегации дисперсных систем, заключенных внутри полостей липосом. При этом адекватная постановка модели предполагает, что частицы могут агрегировать со стенкой модельной ячейки также, как и с другими частицами. Полученные выражения (9, 11, 14, 15) могут быть использованы для расчета потенциальной энергии взаимодействия сферической частицы с внутренней поверхностью сферической полости, а также для расчета соответствующих сил. Модели, не учитывающие влияние стенки липосомы, описывают только один из механизмов изменения числа свободных частиц

во времени (только межчастичную агрегацию), а значит дают менее достоверные результаты.

Список литературы

1. Koroleva M. Multicompartment colloid systems with lipid and polymer membranes for biomedical applications // PCCP. – 2023. – Vol. 25. – No. 33. – P. 21836-21859.
2. Lattin J. R., Belnap D. M., Pitt W. G. Formation of eLiposomes as a drug delivery vehicle // Colloids Surf., B. – 2012. – Vol. 89. – P. 93-100.
3. Koroleva M. Y., Plotniece A. Aggregative stability of nanoemulsions in eLiposomes: Analysis of the results of mathematical simulation // Colloid J. – 2022. – Vol. 84. – No. 2. – P. 162-168.
4. Hamaker H. C. The London–van der Waals attraction between spherical particles // Physica. – 1937. – Vol. 4. – No. 10. – P. 1058-1072.
5. Lyklema J. Fundamentals of interface and colloid science: Soft colloids. – Elsevier, 2005. – Vol. 5.
6. White L. R. On the Deryaguin approximation for the interaction of macrobodies // J. Colloid Interface Sci. – 1983. – Vol. 95. – No. 1. – P. 286-288.

УДК 544.773.42

Бейзак К.Н., Хакимов К.Т., Мурадова А.Г.

Синтез структур типа ядро/оболочка/оболочка CdSe@CdS@SiO₂ и контроль их количества в матрице из SiO₂

Бейзак Ксения Николаевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, xenia.beizak@yandex.ru;

Хакимов Карим Тимурович – аспирант 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; Karim.Khakimov@gmail.com.

Мурадова Айтан Галандар кызы – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии; aytanmuradova@gmail.com.

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.*В настоящей работе были получены структуры типа ядро/оболочка/оболочка состава CdSe@CdS@SiO₂. Проведено исследование влияния объёмов 3-меркаптопропил-3-метоксисилана и тетраэтоксисилана на возможность контроля количества частиц CdSe@CdS в матрице из оксида кремния и на фотолюминесцентные свойства квантовых точек. Установлены оптимальные объёмы 3-меркаптопропил-3-метоксисилана и тетраэтоксисилана и подтверждено сохранение люминесцентных свойств частиц при покрытии оболочкой из оксида кремния.**Ключевые слова: ядро/оболочка/оболочка, квантовые точки, фотолюминесценция, матрица из оксида кремния.***Synthesis of CdSe@CdS@SiO₂ core/shell/shell structures and control of their number in SiO₂ matrix**Beizak K.N.¹, Khakimov K.T.¹, Muradova A.G.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*In this work, core/shell/shell structures of the CdSe@CdS@SiO₂ composition were obtained. The effect of the volumes of 3-mercaptopropyl-3-methoxysilane and tetraethoxysilane on the ability to control the number of CdSe@CdS particles in a silicon oxide matrix and on the photoluminescent properties of quantum dots was studied. Optimal volumes of 3-mercaptopropyl-3-methoxysilane and tetraethoxysilane have been found, and the preservation of the luminescent properties of the particles when coated with a silicon oxide shell has been confirmed.**Keywords: core/shell/shell, quantum dots, photoluminescence, silicon oxide matrix.***Введение**

Среди широкого разнообразия лазеров особое место занимают лазеры на красителях. Отличительной чертой данных лазеров является использование разнообразных органических красителей в качестве активной среды. В зависимости от типа красителя диапазон излучения таких лазеров может находиться в пределах от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного. Тем не менее данный тип лазеров имеет ряд недостатков: фотохимическое разложение вещества и наличие летучих, токсичных и огнеопасных растворителей, таких как ацетон, толуол, метанол и другие. [1,2]

Легирование квантовых точек и использование таких структур в активной среде может решить проблему фотолиза и даже улучшить некоторые технические характеристики описанных выше лазеров. Квантовые точки – тип наноструктур, обладающих хорошими фотолюминесцентными свойствами, высокой фотостабильностью и высоким квантовым выходом. Фотостабильность увеличивает срок службы активной среды и предотвращает деградацию красителя, а высокий квантовый выход позволяет увеличить значение КПД, что является существенным показателем в лазерной индустрии. Использование квантовых точек в активной среде способствует снижению температурной чувствительности лазера. Также существует возможность сменить опасные растворители на более безопасные и дешёвые за счёт изменения

гидрофильности и гидрофобности поверхности квантовых точек.

Особенный интерес в данном приложении представляют полупроводниковые квантовые точки со структурой ядро/мультиоболочка. Первая оболочка, состоящая обычно из полупроводника с более широкой запрещённой зоной, пассивирует поверхностные дефекты ядра, состоящего из полупроводника с менее широкой запрещённой зоной. При этом кристаллические решётки ядра и оболочки должны быть схожи для лучшей адгезии материала оболочки к материалу ядра и меньшего количества структурных дефектов. Примерами таких структур служат квантовые точки состава CdSe@CdS, CdSe@ZnS и др. [2,3] Для повышения фотостабильности и защиты от влияния растворителя и внешней среды квантовые точки можно покрывать оболочкой из оксида кремния. Данная оболочка обладает такими уникальными свойствами, как оптическая прозрачность, химическая инертность, стерическая стабилизация и гидрофильность. Эти свойства не только препятствуют фото- и химической деградации квантовых точек, не ухудшая при этом фотолюминесцентных свойств, но и позволяют перевести их из гидрофобного состояния в гидрофильное. [2,4]

Структуры типа ядро/оболочка/оболочка состава CdSe@CdS@SiO₂ являются многообещающим материалом для применения в лазерах. Модифицирование квантовых точек CdSe@CdS

оболочкой из оксида кремния отличается простотой в исполнении, доступностью реагентов и контролируемостью условий при проведении синтеза [5]. Квантовые точки CdSe@CdS и оксид кремния являются хорошо изученными материалами с уникальными свойствами, совокупность которых открывает новые возможности и перспективы для лазеров на красителях.

Таким образом, целью данной работы является получение структур типа ядро/оболочка/оболочка CdSe@CdS@SiO₂ и исследование их структурных и фотолюминесцентных свойств.

Экспериментальная часть

Квантовые точки CdSe и CdSe@CdS были синтезированы методом осаждения в глицерине, который выступал в качестве растворителя и реакционной среды. На первом этапе для синтеза ядра в реакционную смесь, содержащую прекурсор кадмия Cd(CH₃COO)₂·2H₂O, гидроксид натрия и олеиновую кислоту, быстро вводили водный раствор Na₂SeSO₃ при температуре синтеза 125°C. Реакционная смесь выдерживалась при требуемой температуре в течение 15 минут для получения ядра требуемого размера.

Наращивание оболочки CdS проводилось путём добавления водного раствора тиаоацетамида по каплям в течение 45 минут при 75°C. Полученные нанокристаллы экстрагировались н-гептаном и центрифугировались. Очистка включала в себя переосаждение этанолом и рекстракцию.

Синтез оболочки SiO₂ происходил в 3 этапа. На первом этапе происходила модификация квантовых точек CdSe@CdS 3-меркаптопропил-3-метоксисиланом (MPS). Для этого отбирали 2 мл раствора квантовых точек в толуоле, добавляли к пробе различное количество MPS (0,2-1,5 мкл) и оставляли смесь перемешиваться на 15-24 часа. Во втором этапе поверхность наночастиц продолжали модифицировать тетраэтоксисиланом (TEOS), для этого к смеси добавляли 1 мкл TEOS. Через 2-3 часа непрерывного перемешивания начинался третий этап синтеза: к смеси добавляли 0,2 мл NH₄OH (10 масс. %) и 2 мл изопропанола, происходила сборка силанизированных квантовых точек и наращивание оболочки SiO₂. Для получения частиц, инкапсулированных в оболочку из SiO₂, к смеси по каплям добавляли различное количество TEOS при непрерывном перемешивании в течение 3-4 часов. Полученные агрегаты квантовых точек CdSe@CdS@SiO₂, внедрённые в матрицу из оксида кремния, отделялись центрифугированием и растворялись в воде.

Спектры поглощения образцов снимались с использованием спектрофотометра Varian Cary 50, спектры фотолюминесценции снимались с использованием люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55, изображения ПЭМ получены при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F. Обработка спектров ФЛ проводилась в программе OriginPro 8.5 SR1 (OriginLab Corp., США). Обработка микрофотографий ПЭМ проводилась в программе ImageJ (National Institutes of Health, США).

Результаты и обсуждение

В работе были получены квантовые точки CdSe@CdS@SiO₂ с различной толщиной оболочки из оксида кремния. С увеличением количества MPS от 0,3 до 1,5 мкл при постоянном количестве TEOS (12 мкл) увеличивалось число квантовых точек в агломератах. Наилучший результат показал образец с количеством MPS 0,6 мкл, в нём было достигнуто наиболее равномерное распределение квантовых точек в матрице из оксида кремния.

В серии образцов с объёмом MPS 0,6 мкл при изменении объёма TEOS от 3 до 18 мкл было обнаружено увеличение количества квантовых точек в агломератах и матрице в целом. При 3 мкл TEOS агломераты содержали меньшее количество квантовых точек, чем при 18 мкл TEOS, и обладали более выраженной структурой. В образце с 3 мкл TEOS квантовые точки концентрировались в центре матрицы оксида кремния. Размер агломератов варьировался в пределах от 75 до 175 нм. В основном агломераты имели шарообразную и эллипсоидную форму. Образец с количеством TEOS, равным 15 мкл, отличался пористой структурой с равномерным распределением квантовых точек по всему объёму матрицы оксида кремния. Образцы с 15 и 18 мкл TEOS сохраняли фотолюминесцентные свойства значительно лучше по сравнению со всеми остальными образцами.

Частицы CdSe@CdS, инкапсулированные в матрицу из SiO₂, характеризовались монодисперсностью и имели радиус 5,6±1,5 нм (рис.1). Пик спектра поглощения составил 500 нм.

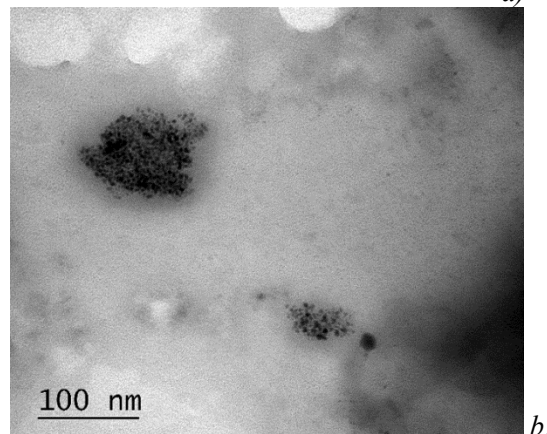
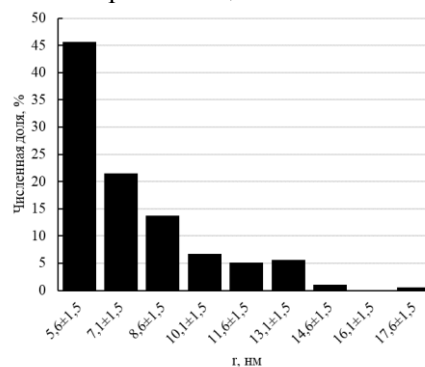


Рис.1. а) Гистограмма распределения размера квантовых точек CdSe@CdS, инкапсулированных матрицу из оксида кремния. б) Микрофотография ПЭМ образца с количеством TEOS 3 мкл.

Заключение

В данной работе были получены структуры типа ядро/оболочка/оболочка состава CdSe@CdS@SiO₂ жидкофазным методом синтеза. Размер квантовых точек CdSe@CdS, инкапсулированных в матрицу из SiO₂, составил 5,6±1,5 нм. Число частиц в агрегатах уменьшалось при уменьшении количества MPS. Наиболее равномерно квантовые точки CdSe@CdS распределялись в матрице из SiO₂ при количестве MPS, равном 0,6 мкл. При уменьшении количества TEOS так же наблюдалось снижение числа квантовых точек в агрегатах. Наименьшее число агрегировавшихся частиц показал образец с 3 мкл TEOS, размер агрегатов находился в диапазоне от 75 до 175 нм. Большие объёмы TEOS способствовали лучшему сохранению фотолюминесцентных свойств и созданию пористой структуры материала с равномерным распределением в ней квантовых точек CdSe@CdS, что было обнаружено в образце с 15 мкл TEOS.

Список литературы

1. Weber M. J. Handbook of laser wavelengths. – CRC press, 2018. doi: 10.1201/9781315219639
2. Stepanova U.A. et al. Improving the photoluminescence properties of CdSe, CdSe/CdS semiconductor quantum dots for making solid-state laser active media // Nanobiotechnology Reports. – 2022. – Т. 17. № 3. – С. 356-365. doi: 10.1134/s2635167622030193
3. Sabah A. et al. Investigation of band parameters and electrochemical analysis of multi core-shell CdSe/CdS/ZnS quantum dots //Optical Materials. – 2023. – Т. 142. – С. 114065. doi: 10.1016/j.optmat.2023.114065
4. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. – 2012.
5. Yang P. et al. Multiple hydrophobic QDs assembled in SiO₂ particles using silane coupling agent //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2012. – Т. 397. – С. 92-98. doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.01.039

УДК 544.77

¹Газимзянов Р.И., ¹Сбоева А.С., ¹Мурашова Н.М.**Влияние размера частиц CuO на результаты микроэмульсионного выщелачивания меди**

Газимзянов Руслан Ильдарович – аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии; zimgaru@gmail.com

Сбоева Алиса Сергеевна – студент 4 курса бакалавриата;

Мурашова Наталья Михайловна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Для переработки медь-содержащих гальванических шламов была предложена обратная микроэмульсия в системе додецилсульфат натрия – н-бутанол – капроновая кислота – керосин – вода, с концентраций капроновой кислоты 1,5 моль/л. На модельной системе с частицами CuO размером в единицы микрометров продемонстрировано влияние размера твердых частиц на результаты выщелачивания меди с помощью наноструктурированной системы – обратной микроэмульсии с размером капель порядка 10 нм.

Ключевые слова: микроэмульсионное выщелачивание, оксид меди(II), переработка гальванических шламов

The effect of cuo particle size on the results of microemulsion leaching of copperGazimzyanov R.I.¹, Sboeva A.S.¹, Murashova N.M.¹

For processing copper-containing galvanic sludge, a reverse microemulsion in the sodium dodecyl sulfate – n-butanol – caproic acid – kerosene – water system was proposed, with a caproic acid concentration of 1.5 mol/l. The effect of the size of solid particles on the results of copper leaching using a nanostructured system – a reverse microemulsion with a droplet size of about 10 nm was demonstrated on a model system with CuO particles of a few micrometers in size.

Keywords: microemulsion leaching, copper(II) oxide, galvanic sludge processing

При очистке сточных вод гальванических производств реагентными методами образуются гальванические шламы – это пастообразная масса, содержащая нерастворимые соединения тяжелых металлов и определенное количество влаги. При использовании широко распространенного метода обработки сточных вод гидроксидом натрия или гидроксидом кальция образуются шламы, состоящая из гидроксидов и оксидов тяжелых металлов. Гальваношламы являются источником поступления тяжелых металлов в окружающую среду и относятся к отходам 2-3 класса опасности, их необходимо хранить на специальных полигонах или перерабатывать [1].

Для извлечения цветных металлов из вторичного техногенного сырья был предложен метод микроэмульсионного выщелачивания. Микроэмульсии – термодинамически устойчивые системы с характерным размером капель в единицы нанометров, состоящие из двух ограниченно смешивающихся друг с другом жидкостей, мицеллообразующего поверхностно-активного вещества (ПАВ) и часто второго ПАВ (со-ПАВ). Диаметр капель микроэмульсии составляет от нескольких нанометров до десятков нм. Микроэмульсии в качестве наноструктурированных носителей реагентов могут использоваться для разработки и усовершенствования различных химико-технологических процессов, в том числе для выщелачивания [2]. Метод микроэмульсионного выщелачивания предполагает извлечение металлов из сырья путём его контакта с экстрагент-содержащей микроэмульсией. После выщелачивания твёрдая фаза отделяется и целевые компоненты из микроэмульсии рекстрагируются. Метод был успешно опробован при извлечении меди из образца гальванического шлама в микроэмульсию, содержащую керосин,

воду, ди-(2-этилгексил)фосфат натрия и ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту в качестве экстрагента [3]. На примере модельной системы с оксидом меди (II) было показано извлечение меди с помощью микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – керосин – вода, содержащих в качестве экстрагента капроновую кислоту [4].

Промышленные гальванические шламы могут представлять собой твердые частицы различных размеров, от миллиметровых до субмикронных и наноразмерных. Целью данной работы является изучение кинетики выщелачивания меди из частиц оксида меди(II) различной дисперсности с помощью микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – н-бутанол – капроновая кислота – керосин – вода.

В качестве системы, моделирующей гальванические шламы разной дисперсности, были использованы: стержни CuO (провода, ЧДА, ТУ 6-09-4126-88) измельченные в ступке до порошкообразного состояния. Для работы было выбрано время измельчения 5 и 20 минут. Небольшое количество измельченного порошка диспергировали с помощью ультразвукового диспергатора УЗД 13-0.1/22 в 10 мл дистиллированной воды. Одну-две капли суспензии переносили на предметное стекло и устанавливали покровное стекло. Размер частиц определяли с помощью метода оптической микроскопии на микроскопе Axio Star Plus (Zeiss, Германия). Гистограммы распределения частиц по размеру, полученных при разном времени измельчения, приведены на рис. 1 и 2. Средний размер частиц для порошка CuO со временем измельчения 5 минут составил 4,83 мкм, 20 минут – 1,98 мкм.

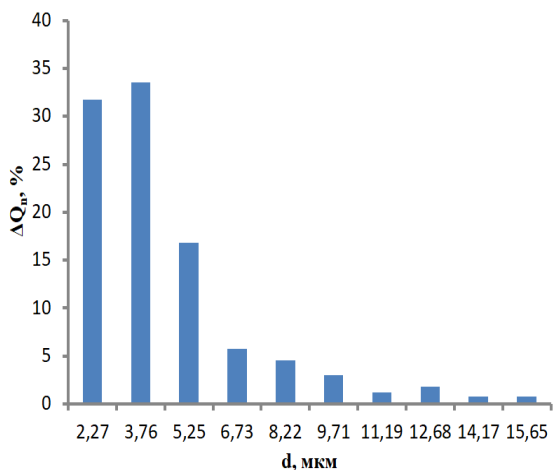


Рис 1. Гистограмма распределения частиц по размерам для порошка оксида меди(II), измельченного в течение 5 минут.

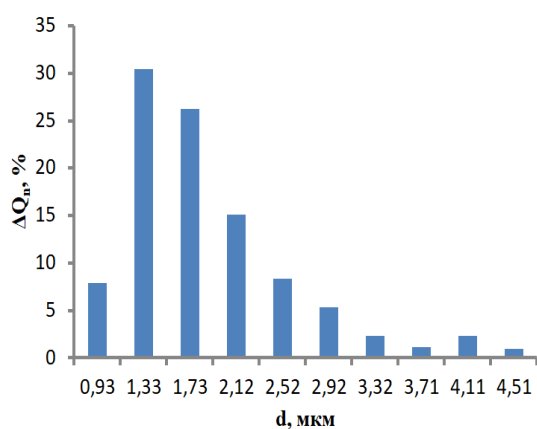


Рис 2. Гистограмма распределения частиц по размерам для порошка оксида меди(II), измельченного в течение 20 минут.

Для получения микроэмульсий использовали додецилсульфат натрия (Химмед, не менее 95% основного вещества), бутанол-1 (Кемикал лайн, «ч»), капроновая кислота (Acros organics, 99%), керосин («авиационный»). Приготовление микроэмульсии проводилось путем смешивания рассчитанного количества воды, бутанола-1, додецилсульфата натрия, капроновой кислоты и керосина. Состав микроэмульсии содержащей 1,5 моль/л экстрагента, был следующий (мас. %): додецилсульфат натрия - 9,8; бутанол-1 - 13,34; капроновая кислота - 18,61; вода - 24,46; остальное – керосин. Гидродинамический диаметр капель использованной в работе микроэмульсии, определенный методом динамического светорассеяния (Zetasizer Nano ZS, Malvern, Великобритания) был 11,0 нм

Выщелачивание проводили в закрытой колбе при температуре 80°C при соотношении массы твердой фазы (г) и объема жидкой (мл) 1:50 при одновременном механическом перемешивании со скоростью 1000 об·мин⁻¹ на магнитной мешалке ICT Basic и ультразвуковом воздействии мощностью 10 Вт, создаваемом с помощью ультразвукового диспергатора УЗД 13-0.1/22. В ходе выщелачивания отбирали пробы микроэмульсии, в которых

определяли содержание меди. Чтобы удалить взвешенные частицы твердой фазы, пробы центрифугировали со скоростью 3500 об/мин в течение 35 мин. Медь рекстрагировали из микроэмульсии путем смешивания с трехкратным по объему количеством 10 % (мас.) раствора азотной кислоты. Содержание меди в водной фазе определяли фотометрическим методом по окрашиванию купризомом с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2 при длине волны 590 нм. Полученные результаты по выщелачиванию меди из частиц CuO различного размера представлены на рис. 3.

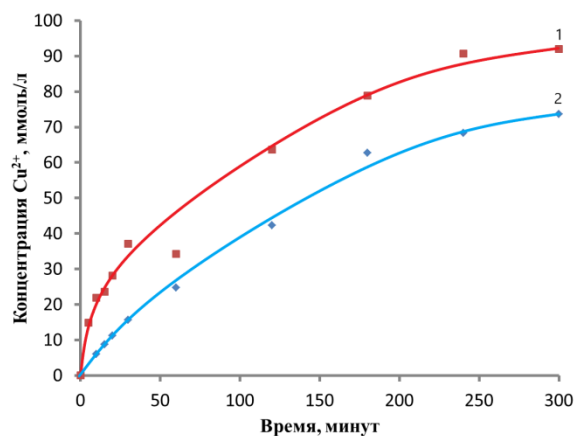


Рис 3. Зависимость концентрации меди в микроэмульсии от времени выщелачивания при $T=80^{\circ}\text{C}$ для: 1 – частиц оксида меди(II) со временем измельчения 20 минут; 2 – частиц оксида меди(II) со временем измельчения 5 минут.

Как можно заметить из рис. 3, дисперсность твердых частиц оказывает заметное влияние на скорость выщелачивания меди. Для каждого образца была рассчитана степень извлечения меди за время микроэмульсионного выщелачивания 5 часов. Для порошка CuO со временем измельчения 5 минут она составила 29,3%, а для порошка со временем измельчения 20 минут - 36,6%.

Концентрация меди в микроэмульсии для частиц со временем измельчения 20 минут после пяти часов выщелачивания составила 92 ммоль/л, концентрация для порошка со временем измельчения 5 минут - 73,6 ммоль/л. Такие концентрации меди уже подходят для дальнейшего выделения меди сорбционными или экстракционными методами, что позволит провести рекуперацию ценного цветного металла и обеспечить его вторичное использование.

Таким образом, на модельной системе с CuO было продемонстрировано влияние размера твердых частиц на результаты выщелачивания меди с помощью наноструктурированной системы – обратной микроэмульсии с размером капель порядка 10 нм. Наилучшие результаты были получены для порошка оксида меди(II) со временем измельчения 20 минут, имеющего средний размер 1,98 мкм. Проведенные эксперименты подтверждают необходимость предварительного измельчения гальванических шламов до размера в единицы мкм

при их переработке методом микроэмульсионного выщелачивания. Полученные результаты могут служить основой для создания нового метода переработки медь-содержащих гальванических шламов.

Список литературы

1. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 36-2017 «Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических и химических процессов». Москва. Бюро НДТ. 2017 г. 228 с.

2. Мурашова Н.М., Купцова М.Ю. Мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы как перспективные функциональные наноматериалы для

химической технологии // Химическая промышленность сегодня. – 2019. – №6. – С. 64-69.

3. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. Микроэмульсии с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой для выщелачивания цветных металлов из шламов // Химическая технология. – 2011. – №7. – С. 405-410.

4. Полякова А.С., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода для извлечения цветных металлов из оксидного сырья // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т.93. – №2. – С. 249-256.

УДК 544.773.33

Золототрубова А.А., Королёва М.Ю.

Обратные эмульсии Пикеринга, стабилизированные наночастицами оксида цинка с покрытием из триэтоксикаприлилсилана

Золототрубова Анна Александровна – специалист по учебно-методической работе кафедры наноматериалов и нанотехнологии; zlttrbv@gmail.com;

Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»;

Россия, Москва 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе были изучены обратные эмульсии Пикеринга, стабилизированные наночастицами оксида цинка с покрытием из триэтоксикаприлилсилана. Концентрация наночастиц варьировалась от 1 до 10 мас.% относительно непрерывной фазы. Было проанализировано влияние полярности доли дисперсионной среды, доли частиц и поверхностно-активных веществ (ПАВ) на стабильность получаемых эмульсий.

Ключевые слова: эмульсии Пикеринга, наночастицы оксида цинка, обратные эмульсии.

W/O Pickering emulsions stabilized with zinc oxide nanoparticles coated with triethoxycaprylylsilane

Zolototrubova A.A., Koroleva M.Yu.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

This study examined W/O Pickering emulsions stabilized with zinc oxide nanoparticles coated with triethoxycaprylylsilane. The concentration of nanoparticles varied from 1 to 10 wt.% relative to the oil phase. The influence of the oil phase polarity and ratio, as well as the particle and surfactant ratios, on the stability of the studied emulsions was analyzed.

Keywords: Pickering emulsions, zinc oxide nanoparticles, W/O emulsions.

Как известно, устойчивость обратных эмульсий зависит от типа стабилизатора. Для стабилизации таких дисперсных систем могут быть использованы, как ПАВ [1, 2], так и твёрдые частицы [3–5]. На поверхности капле водной фазы образуется либо адсорбционный слой ПАВ, либо слой наночастиц. В случае образования слоя из адсорбированных наночастиц его параметры: толщина межфазного слоя, плотность упаковки в нем наночастиц определяют устойчивость эмульсии к процессам флокуляции и коалесценции. Наночастицы оксида цинка широко применяются в косметической промышленности как компонент солнцезащитных косметических средств. Уменьшение диаметра частиц твердотельных UV-фильтров оказывает положительное влияние на эффективность рассеивания света, что приводит к увеличению эффективности и улучшению ряда других потребительских свойств конечного продукта [6, 7]. Однако, использование наночастиц UV-фильтров также для стабилизации эмульсий в производственной практике не распространено: в литературе описаны единичные исследования подобных систем с соответствующей оценкой их степени защиты от UVA и UVB излучения. Данные по стабильности обсуждаемых эмульсий немногочисленны в контексте их применения в производстве косметической продукции.

Использование в качестве стабилизатора солнцезащитных эмульсий (кремов) твердофазных UV-фильтров позволяет расширить область применения и функционал наночастиц оксида цинка, что повышает экономическую эффективность процесса производства солнцезащитных средств для защиты кожи.

В данной работе получали обратные эмульсии, стабилизированные наноразмерными частицами

оксида цинка с гидрофобным покрытием из триэтоксикаприлилсилана от трех разных производителей: частицы различались по форме и размеру. Было изучено влияние полярности эмульсионной фазы, доли масляной фазы, доли частиц и ПАВ в системе на стабильность образующихся эмульсий.

Для получения эмульсий были использованы следующие реактивы: оксид цинка с покрытием из триэтоксикаприлилсилана трех типов: Z-COTE HP1 (BASF, Германия) – образец 1, ZnO-TCS (ООО «Найнтех», Россия) – образец 2, Nano T2-45AS (UNI-POWDER, Китай) – образец 3, вазелиновое масло (Merkur WOP 120 PB, Merkur), C₁₂-алькилбензоат (Merkur WOP 120PB, Merkur), Span 80 (моносorbitанолеат) (95%, Sigma-Aldrich), NaCl (Химмед, ХЧ), дистиллированная вода. В качестве водной фазы использовался 0,015 М водный раствор NaCl. Концентрация водной фазы в эмульсиях составляла 70–90 об.%. Концентрация ПАВ – моносorbitанолеата составляла от 0 до 0,006 М. Концентрация частиц оксида цинка варьировалась от 1 до 10 мас. % относительно доли дисперсионной среды.

Обратные эмульсии, стабилизированные наночастицами оксида цинка, получали в два этапа: на первом этапе методом высокоскоростного перемешивания получили суспензию наночастиц в масляной фазе с добавлением или без добавления ПАВ. На втором этапе, к полученной суспензии при перемешивании со скоростью 1200 об/мин добавляли требуемый объем водного раствора хлорида натрия со скоростью 0,3 мл/мин.

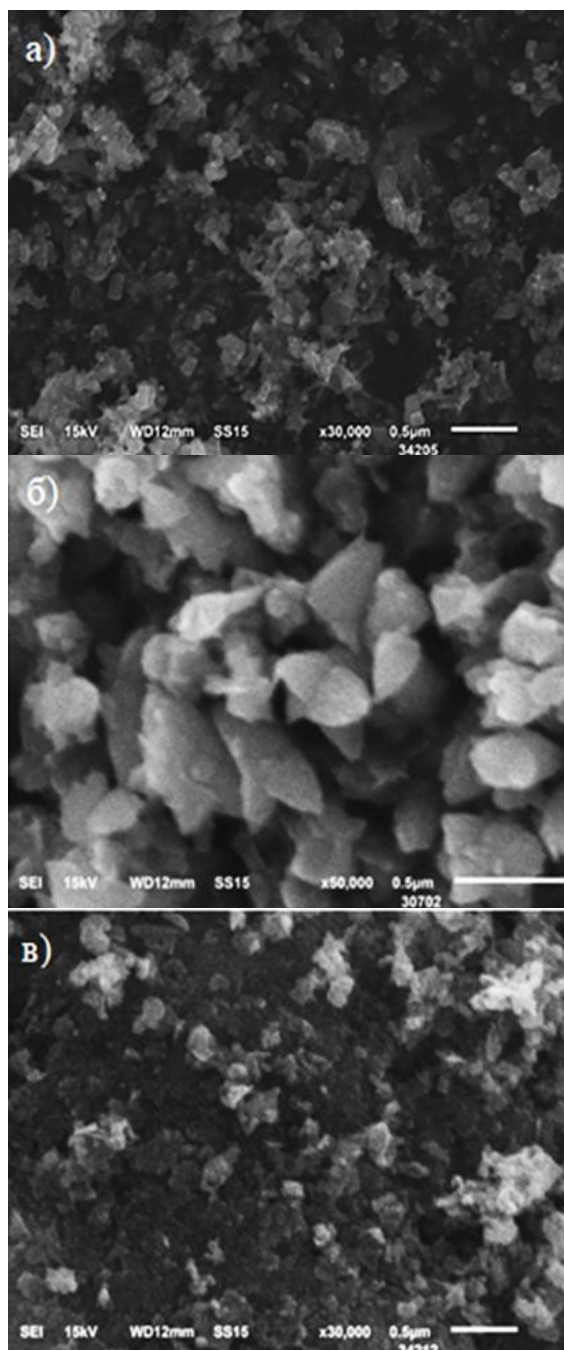


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии наночастиц оксида цинка: образец 1 (а), образец 2 (б), образец 3 (в)

Исследование стабильности эмульсий проводили, измеряя изменение обратного светорассеивания во высоте образцов при 25 °С с течением времени. Измерения производили на анализаторе дисперсных систем MultiScan MS20 (Германия).

На рис. 1 показаны микрофотографии частиц оксида цинка, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), по которым определяли размер и форму частиц. Также, определяли краевой угол смачивания на границе раздела фаз порошок оксида цинка – вода. В Таблице 1 приведены характеристики объектов исследования, в том числе, заявляемые производителем.

Таблица 1. Характеристики наночастиц оксида цинка

Номер образца	Размер, нм	Форма	Краевой угол смачивания ZnO-вода
1	20-200*	Неправильная форма	143
2	100-300	Лепестки	145
3	30-80*	Неправильная форма	142

*По данным производителя

Для изучения влияния типа выбранной масляной фазы изготавливали эмульсии с содержанием водной фазы 70 об.% и 90об.%. Доля частиц оксида цинка варьировалась от 0,5 до 5 мас. % от внешней фазы, концентрация моносorbitанолеата составляла 0-0,006 М.

После получения эмульсий, содержащих в качестве дисперсионной среды C_{12} -15алкилбензоатпроисходило быстрое частичное отслаивание водной фазы при протекании ограниченной коалесценции [3]. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии снижалась до 30-50об.%. в зависимости от типа исследуемого образца. Дальнейшее расслаивание эмульсий с полярным маслом в качестве внешней фазы было незначительным вне зависимости от типа и доли наночастиц в системе (доля частиц в образцах варьировалась от 1 до 5 мас.% от доли внутренней фазы).

Наиболее стабильны были эмульсии с исследованными частицами оксида цинка, содержащие в качестве дисперсной среды неполярный эмульгент. Стабильность эмульсий, содержащих в качестве дисперсионной среды вазелиновое масло, возрастала при увеличении концентрации моносorbitанолеата в системе от 0 до 0,006 М в присутствии частиц оксида цинка типа 1 и 2 размером до 200-300 нм (рис. 2).

В диапазоне концентраций моносorbitанолеата от 0 до 0,006 М наблюдалось снижение флуктуаций обратного светорассеяния при хранении, что свидетельствует о замедлении процессов коалесценции капель дисперсной фазы в эмульсиях и уменьшении скорости седиментации твердых частиц. При этом, наиболее значительное влияние присутствие ПАВ оказывало на системы, стабилизированные частицами образца 2. Доля дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии через сутки составляла 50-90об.%. в зависимости от типа исследуемого образца.

Дальнейшее расслаивание эмульсий с неполярным маслом в качестве внешней фазы было наиболее значительным для систем, содержащих частицы 1 типа – через сутки после получения доля дисперсной фазы снижалась до 30 об.%. При включении в состав эмульсий частиц типа 2 отмечалось снижение доли дисперсной фазы до 40-50об.% не ранее, чем на 7 сут хранения в зависимости

от доли ПАВ концентрации частиц в системе. Увеличение концентрации частиц оксида цинка в эмульсии до 5 мас.% приводило к повышению стабильности эмульсий, через 14 сут после получения доля дисперсной фазы снижалась с исходных значений 70 об.% и 90 об.% до 55 об.%. При концентрации частиц в эмульсии свыше 5 мас.%

наночастиц от доли дисперсной фазы наблюдалось их выпадение в осадок через 1 сут. В дальнейшем через 7-21 сут в зависимости от концентраций компонентов в системе состояние систем стабилизировалось: отслаивание фаз прекращалось.

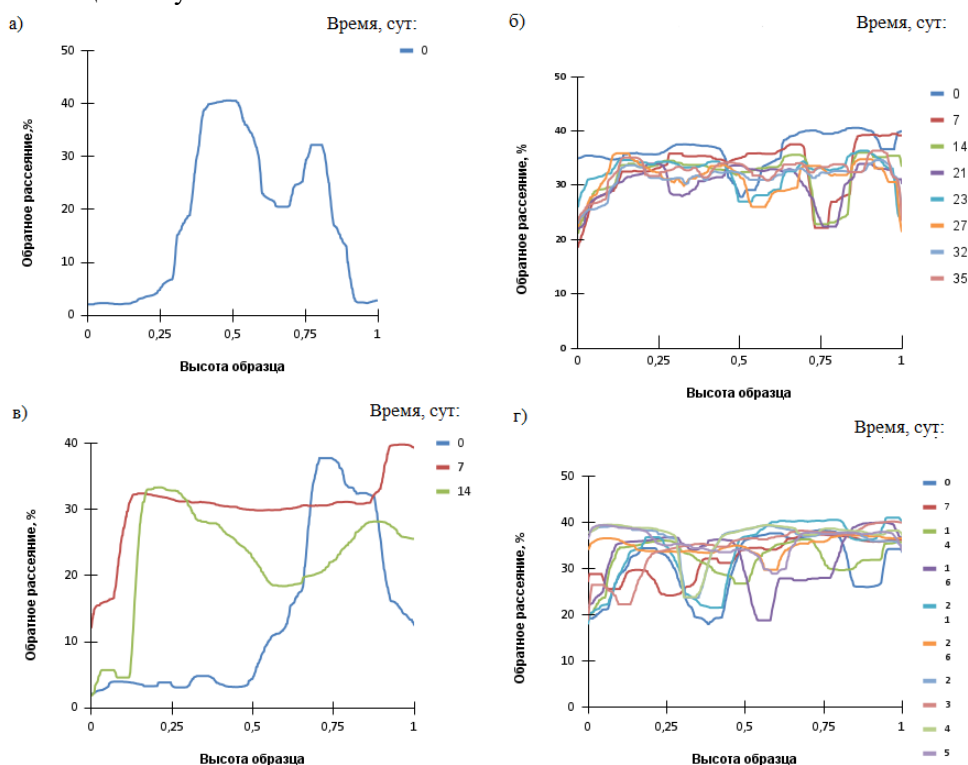


Рис. 2. Профили обратного светорассеивания в образцах эмульсий, содержащих в качестве дисперсионной среды вазелиновое масло, стабилизированных частицами оксида цинка с концентрацией 3 мас. %: частицы оксида цинка типа 1, концентрация ПАВ 0,0045М (а), частицы оксида цинка типа 2, концентрация ПАВ 0,0045М (б), частицы оксида цинка типа 1, концентрация ПАВ 0,006М (в), частицы оксида цинка типа 2, концентрация ПАВ 0,006М. Доля дисперсной фазы в эмульсиях – 90 мас. %.

Для увеличения устойчивости эмульсий, содержащих оксид цинка типа 3, требовались значительно меньшие концентрации ПАВ (рис. 3). Так, при включении в состав эмульсий наночастиц оксида цинка в концентрации 3 мас.% и монсорбитанолеата – 0,001 М отслаивание водной фазы из эмульсий не наблюдалось более 28 сут, лишь незначительно отслаивалась органическая фаза.

Таким образом, показано, что обратные эмульсии, содержащие в качестве дисперсионной среды вазелиновое масло с долей водной фазы 70-90 мас.%, более стабильны аналогичных эмульсий, содержащих в качестве внешней фазы C_{12-15} алкилбензоат.

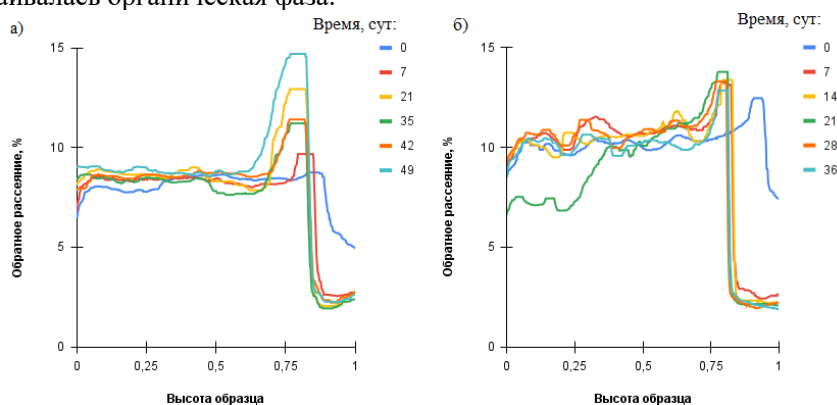


Рис. 3. Профили обратного светорассеивания в образцах эмульсий, содержащих в качестве дисперсионной среды вазелиновое масло, стабилизированных частицами оксида цинка тип 3 в концентрации 3 мас. %: концентрация ПАВ 0,0005М (а), концентрация ПАВ 0,001М (б). Доля дисперсной фазы в эмульсиях – 70 мас. %.

Для эмульсий, содержащих C_{12-15} алкилбензоат, характерно быстрое отслаивание части водной фазы в результате ограниченной коалесценции последующей стабилизацией системы, и прекращением отслаивания фаз. В результате образовывались эмульсии, содержащие менее 30-50 об.% внутренней фазы.

Эмульсии, содержащих вазелиновое масло, были более стабильными. При включении в их состав частиц оксида цинка типа 1 и 2 размером 200-300 нм также протекла ограниченная коалесценция, но ость: разрушение эмульсий происходило медленнее, чем в аналогичных образцах с полярным эмоленом. При стабилизации эмульсий наночастицами оксида цинка типа 3 размером 30-80 нм в концентрации 3 мас.% требовались лишь незначительные концентрации моносorbitанолеата - 0,001M, чтобы остановить процесс ограниченной коалесценции. Водная фаза не отслаивалась из таких эмульсий в течение длительного времени.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д. И. Менделеева.

Список литературы:

1. Koroleva M.Y., Shcherbakov V.A., Khasanova L.K., Rakitin A.I., Shirokikh S.A., Yurtov E.V. The stability of highly concentrated water-in-oil emulsions

and structure of highly porous polystyrene produced from them // Colloid J. –2018. –Vol. 80(3). –P. 272-281.

2. Koroleva M., Tokarev A., Yurtov E. Simulation of flocculation in w/o emulsions and experimental study // Colloids Surf., A. –2015. –Vol. 481. –P. 237-243.

3. Koroleva M.Yu., Yurtov E.V. Pickering emulsions: structure, properties and the use as colloidosomes and stimuli-responsive emulsions. // Russian Chem. Rev. – 2022. –Vol. 91(5). – RCR5024.

4. Koroleva M., Yurtov E. Pickering emulsions stabilized with magnetite, gold, and silica nanoparticles: mathematical modeling and experimental study // Colloids Surf., A. –2020. –Vol. 601. –125001.

5. Koroleva M.Y., Tokarev A.M., Yurtov E.V. Simulations of emulsion stabilization by silica nanoparticles // Mendeleev Commun. – 2017. –Vol. 27(5). – P. 518-520.

6. Peito S., Peixoto D., Ferreira-Faria I., Martins A.M., Ribeiro H.M., Veiga F., Marto J., Paiva-Santos A.C. Nano- and microparticle-stabilized Pickering emulsions designed for topical therapeutics and cosmetic applications. // J. Pharm. –2022. – Vol. 615. – 121455.

7. Bordes C., Bolzinger M.A., El Achak M., Pirot F., Arquier D., Agusti G., Chevalier Y. Formulation of Pickering emulsions for the development of surfactant-free sunscreen creams. // J. Cosmetic Sci. –2021. – Vol. 43(4). – P. 432-445.

УДК 544.032.53

Колесникова Т.А., Алисултанов М.Э., Мурадова А.Г.

Химический синтез наночастиц оксида неодима

Колесникова Татьяна Александровна – магистр 2-го года обучения, кафедра наноматериалов и нанотехнологии.

Алисултанов Марат Эхсанович – аспирант 2-го года обучения, кафедра наноматериалов и нанотехнологии; e-mail: alisultanov.marat@mail.ru.

Мурадова Айтан Галандаровна – к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье представлен синтез наночастиц оксида неодима методом химического осаждения. Химическим методом осаждения синтезирован $\text{Nd}(\text{OH})_3$. Термическим разложением $\text{Nd}(\text{OH})_3$ был получен Nd_2O_3 , со средним размером частиц 20 ± 4 нм. Полученные наночастицы охарактеризованы методами СЭМ, РФЛА, РФА и ПЭМ.

Ключевые слова: химический синтез, наночастицы оксида неодима, неодимовые магниты, оксид неодима, Nd_2O_3

Chemical synthesis of samarium oxide nanoparticles

Kolesnikova T.A., Alisultanov M.E., Muradova A.G.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article presents the synthesis of neodymium oxide nanoparticles by chemical precipitation. $\text{Nd}(\text{OH})_3$ was synthesized by chemical precipitation. Nd_2O_3 was obtained by thermal decomposition of $\text{Nd}(\text{OH})_3$, with an average particle size of 20 ± 4 nm. The obtained nanoparticles were characterized by such methods as SEM, XRF, XRD and TEM.

Keywords: chemical synthesis, neodymium oxide nanoparticles, neodymium magnets, neodymium oxide, Nd_2O_3

Введение

Оксид неодима является одним из важнейших редкоземельных оксидов. Он нашел применение в производстве кристаллов для лазеров YAG:Nd , стекол, люминофоров, также ведутся исследования его фотокаталитических свойств [1-3]. Оксид неодима используется в химических методах синтеза редкоземельных магнитных сплавов Nd-Fe-B [4].

Постоянные магниты на основе сплава Nd-Fe-B на сегодняшний день имеют наилучшие магнитные характеристики среди коммерчески доступных.

Для синтеза наночастиц оксида неодима применяют различные методы: гидротермальный, золь-гель, осаждение и др [5-8]. Химический метод осаждения – это один из простых и дешевых методов, он не требует большого количества специального оборудования и условий.

Экспериментальная часть

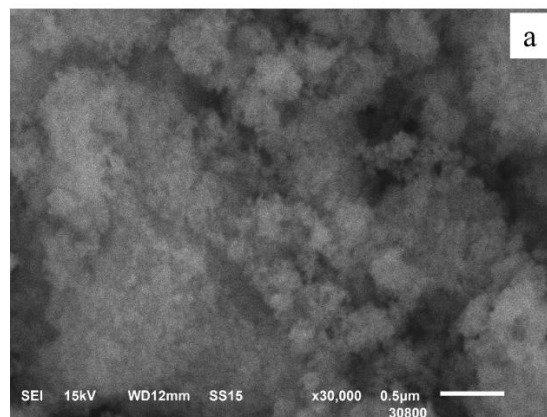
В качестве прекурсоров были использованы следующие реагенты: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (99.9 %), NaOH (99 %). Наночастицы Nd_2O_3 получены методом осаждения с последующим прокаливанием. Для получения $\text{Nd}(\text{OH})_3$ были приготовлены: 0,06 М водный раствор $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ и водный раствор NaOH концентрации 0,25 М. После термостатирования полученных растворов при температуре 80 °С с помощью перистальтического насоса в раствор NaOH по каплям, со скоростью 175 мл/ч, добавляли водный раствор $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$. Синтез проводили при интенсивном перемешивании, с помощью магнитной мешалки (1000 об/мин), и поддержании постоянной температуры смеси 90 °С. После смешения исходных растворов смесь выдерживали в течение 15 минут при заданной температуре. Полученный осадок $\text{Nd}(\text{OH})_3$ отделяли центрифугированием (3500 об/мин, в течение 5 мин) и промывали бидистиллированной

водой 3 раза. Затем осадок высушивали при температуре 150 °С в течение 2 ч для удаления воды.

На второй стадии получали Nd_2O_3 термическим разложением полученного осадка $\text{Nd}(\text{OH})_3$ в течение 2 ч при температуре 700 °С.

Обсуждение результатов

Морфологию и элементный состав, синтезированных методом химического осаждения наночастиц Nd_2O_3 изучали с помощью СЭМ и РФЛА. По СЭМ изображению, было установлено, что частицы нанопорошка состоят из плотноупакованных наноразмерных частиц, имеющих сферическую форму (рисунок 1а). По результатам РФЛА (рисунок 1б), наночастицы Nd_2O_3 , содержат 27,64 ат.% Nd и 72,36 ат.% O, примесей других элементов не обнаружено. На дифрактограмме образца, полученного при температуре 700 °С, (рисунок 1в) все обнаруженные пики могут быть отнесены к гексагональной фазе Nd_2O_3 . Полученные результаты РФА согласуются с картой гексагонального Nd_2O_3 JCPDS № 96-200-2850. Средний размер кристаллитов были определены по формуле Дебая-Шеррера, он составлял 20 нм.



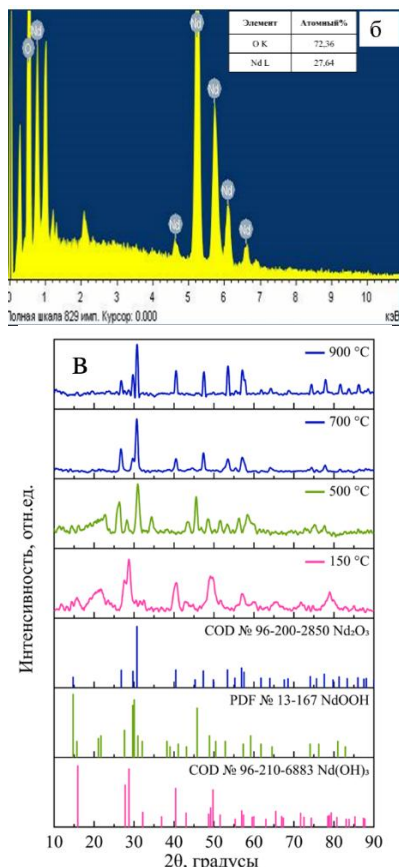


Рисунок 1. Наночастицы Nd_2O_3 полученные при температуре 700 °C: а – СЭМ изображение, б – результаты РФЛА и в – дифрактограммы

На рисунке 2 представлено ПЭМ изображение наночастиц Nd_2O_3 , полученных при температуре 700 °C.

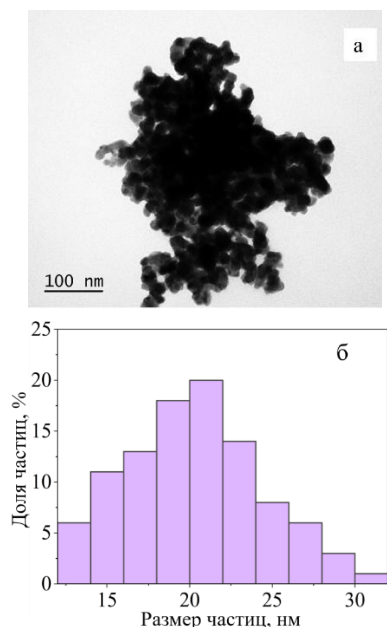


Рисунок 2. ПЭМ изображение наночастицы Nd_2O_3 полученных при температуре 700 °C

Установлено, что форма частиц близка к эллипсоидальной, средний диаметр наночастиц составляет 20 ± 4 нм (рисунок 2 б).

Заключение

Методом химического осаждения с последующим отжигом получены наночастицы Nd_2O_3 с гексагональной кристаллической структурой. Средний размер составлял 20 ± 4 нм в диаметре. Полученные наночастицы Nd_2O_3 планируются применять в качестве основного компонента для химического синтеза магнитотвердого наноструктурированного сплава Nd-Fe-B.

Благодарности

Исследования СЭМ, РФЛА и РФА выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Arunpandian M. Fabrication of novel $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ -GO nanocomposite: An efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2019. (567). С. 213–227.
2. Zinatloo-Ajabshir S., Mortazavi-Derazkola S., Salavati-Niasari M. Nd_2O_3 nanostructures: Simple synthesis, characterization and its photocatalytic degradation of methylene blue // Journal of Molecular Liquids. 2017. (234). С. 430–436.
3. Phuruangrat A., Thongtem S., Thongtem T. Template-free synthesis of neodymium hydroxide nanorods by microwave-assisted hydrothermal process, and of neodymium oxide nanorods by thermal decomposition // Ceramics International. 2012. № 5 (38). С. 4075–4079.
4. Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Вертаева Д.А., Шарапаев А.И., Мурадова А.Г. Химический метод синтеза нанопорошков $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ // Химическая промышленность сегодня. 2022. Т. 1. С. 14–25.
5. Zhu W. [и др.]. Controlled synthesis of $\text{Nd}(\text{OH})_3$ and Nd_2O_3 nanoparticles by microemulsion method // Materials Chemistry and Physics. 2010. № 2–3 (122). С. 362–367.
6. Chavan S. V., Sastry P. U. M., Tyagi A. K. Combustion synthesis of nano-crystalline Nd-doped ceria and Nd_2O_3 and their fractal behavior as studied by small angle X-ray scattering // Journal of Alloys and Compounds. 2008. № 1 (456). С. 51–56.
7. Malekfar R. [и др.]. Synthesis of Nano-Sized Nd_2O_3 Crystallites by Modified Co-Precipitation Methods Sharjah (United Arab Emirates): AIP, 2007. С. 162–166.
8. Mortazavi-Derazkola S., Zinatloo-Ajabshir S., Salavati-Niasari M. New sodium dodecyl sulfate-assisted preparation of Nd_2O_3 nanostructures via a simple route // RSC Advances. 2015. № 70 (5). С. 56666–56676.

УДК 539.21+54.057

Костарев Р.А., Коньков Ш.М., Цокур Л.В., Мурадова А.Г.

Пористый катализатор на основе оксида магния для синтеза углеродных нанотрубок

Костарев Роман Алексеевич – аспирант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; rkostarev71@gmail.com .

Коньков Шамиль Маратович – студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева; konkov-2003@bk.ru

Цокур Леонид Викторович – студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева; l.tsokur22@gmail.com

Мурадова Айтан Галандар кызы – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии; aytanmuradova@gmail.com.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В настоящей работе были получены методом сжигания раствора пористые катализаторы для синтеза углеродных нанотрубок на основе оксида магния с добавлением оксидов железа, кобальта и никеля. Проведено исследование влияния органических горючих веществ и концентрации реактивов на пористость полученного катализатора. Установлены оптимальные концентрации реактивов и подтверждена перспективность использования метода сжигания раствора для получения катализаторов для синтеза углеродных нанотрубок. Ключевые слова: углеродные нанотрубки, катализатор, пористость, синтез.

Porous magnesium oxide-based catalyst for synthesis of carbon nanotubesKostarev R.A.¹, Konkov S.M.¹, Tsokur L.V.¹, Muradova A.G.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

In this work, porous catalysts for the synthesis of carbon nanotubes based on magnesium oxide with the addition of iron, cobalt and nickel oxides were obtained by solution combustion synthesis. The influence of organic combustibles and concentration of reactants on the porosity of the obtained catalyst was investigated. The optimal concentrations of reactants were established and the prospectivity of using the method of solution combustion to obtain catalysts for the synthesis of carbon nanotubes was confirmed.

Key words: carbon nanotubes, catalyst, porosity, synthesis.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) с высокой удельной площадью поверхности могут быть применены в таких областях, как электропроводящие материалы [1] и в качестве среды для хранения водорода [2]. Увеличение адсорбции водорода при высоких давлениях связано с разделением пучков УНТ на отдельные нанотрубки, что увеличивает удельную площадь поверхности УНТ. В этой статье мы сообщаем о получении высокопористых катализаторов для синтеза УНТ с высокой удельной площадью поверхности методом каталитического химического осаждения из газовой фазы (CCVD), который может быть эффективным для недорогого крупномасштабного производства УНТ. Существуют методы синтеза композитных порошков, содержащих хорошо диспергированные УНТ, путем селективного восстановления в среде газообразных углеводородов твердых растворов между одним или несколькими оксидами переходных металлов и невосстанавливаемым оксидом, таким как Al_2O_3 [3], MgAl_2O_4 [4] или MgO [5]. Восстановление дает очень маленькие наночастицы металлов (Fe, Co, Ni и их сплавы) при температурах выше 800°C. Разложение газообразных углеводородов над свежееобразованными наночастицами предотвращает их дальнейший рост, что приводит к высокой доле одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и двустенных углеродных нанотрубок (ДУНТ) по сравнению с другими формами углерода. Другие

исследователи также сообщили об образовании ОУНТ на металлических наночастицах, нанесенных на графитовые хлопья или оксидные подложки на основе Al_2O_3 и SiO_2 , путем каталитического разложения оксида углерода [6] или углеводородов [7-10]. Оксид магния имеет преимущество перед другими подложками, поскольку его можно легко растворить при мягкой кислотной обработке. Существует метод синтеза ОУНТ и ДУНТ с диаметрами в диапазоне 0,5–5 нм путем восстановления $\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$ [5]. После синтеза УНТ оксид магния и металлический кобальт растворяют в 37% HCl при комнатной температуре, что позволяет отделить УНТ без повреждения. Содержание углерода составляет 64,5 мас.% (87,5 об.%), а оставшиеся частицы металлического кобальта находятся либо на концах трубок, либо инкапсулированы несколькими графеновыми слоями, которые защищают их от растворения [5]. Для повышения выхода и чистоты нужно увеличить удельную поверхность исходного оксида и варьировать содержание в нем кобальта, никеля и железа. В настоящей работе получены образцы катализатора, имеющие удельную поверхность 948 $\text{м}^2/\text{г}$.

Экспериментальная часть

Пористые катализаторы на основе оксида магния и оксидов железа, кобальта и никеля были получены методом сжигания раствора (рис. 1).

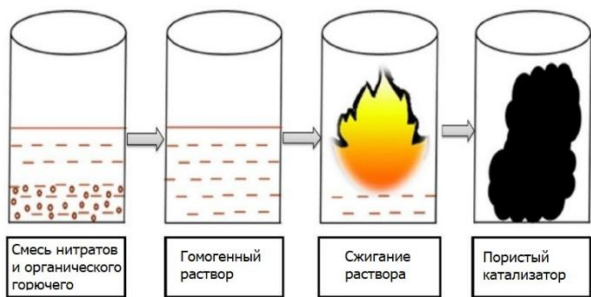


Рис.1. Схема синтеза пористого катализатора методом сжигания раствора.

В качестве исходных реагентов использовались глицерин, лимонная кислота, нитраты аммония, магния, железа, кобальта и никеля. Глицерин и лимонная кислота выступают в качестве горючего, нитраты являются окислителями. Глицерин, лимонная кислота и нитрат аммония были проверены на зольность методом прокаливания в муфельной печи в присутствии воздуха при температуре 700°C, глицерин и лимонная кислота оказались беззольными, нитрат аммония показал незначительную зольность, которая не повлияла на проведение эксперимента по сжиганию раствора.

В стеклянный стакан объемом 250 мл помещали горючее и нитраты металлов в стехиометрическом соотношении, затем добавляли дистиллированную воду до полного растворения реагентов и получения гомогенного раствора. Далее раствор медленно выпаривался на электроплитке до сгущения и потемнения. После начала выделения дыма из полученной смеси электроплитку переключали на максимальный режим нагрева мощностью 2000 Вт. Смесь в стакане интенсивно сгорала с сильным увеличением объема, выделением газа и образованием пористого материала. Для предотвращения разлёта частиц полученного пористого материала стеклянный стакан накрывали мелкаячеистым ситом. После остывания стакана полученный высокопористый материал измельчался в ступке до состояния мелкого порошка.

Было проведено несколько экспериментов по сжиганию смеси на основе нитрата железа с избытком горючего. Также с целью снижения температуры самовоспламенения смеси был проведен эксперимент по сжиганию раствора с добавкой стехиометрической смеси нитрата аммония и лимонной кислоты.

Таблица 1. Текстульные характеристики пористых катализаторов.

№	Образец	Горючее	$S_{уд}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{ми}$, DR см ³ /г	$D_{ме}$, нм
1	(Ni _{0,1} -Co _{0,9})-MgO 1:2	глицерин	948	при 0,8 - 0,688	0,210	без пика
2	(Ni _{0,1} -Co _{0,9})-MgO 1:2 после отжига	глицерин	195	при 0,8 - 0,102, при 0,93 - 0,104	0,034	адс 3,25 дес 3,34
3	Fe-Mg 1:1	лимонная кислота	80	при 0,8 - 0,063	0,018	без пика
4	Fe-Mg 1:1,5	лимонная кислота	9,2	при 0,8 - 0,012, при 0,99 - 0,019	0,003	3,77
5	Fe-Mg 1:2	лимонная кислота	16,1	при 0,92 - 0,018	0,004	3,78
6	Fe-Mg 1:3	лимонная кислота	337	при 0,8 - 0,239	0,083	без пика
7	Fe-Mg 1:2 избыток горючего	лимонная кислота	6,8	при 0,99 - 0,016	0,002	3,95
8	Fe-Mg 1:5 избыток горючего	лимонная кислота	336	при 0,8 - 0,249	0,074	без пика
9	Fe-Mg 1:3 добавка стехиометрической смеси лимонной кислоты и NH ₄ NO ₃ 1:0,5 по массе	лимонная кислота	130	при 0,8 - 0,129, при 0,99 - 0,179	0,027	4,27
10	Fe-Mg 1:2 добавка стехиометрической смеси лимонной кислоты и NH ₄ NO ₃ 1:0,5 по массе	лимонная кислота	157	при 0,8 - 0,103 при 0,94 - 0,113	0,031	3,23
11	Fe-Mg 1:3 добавка стехиометрической смеси лимонной кислоты и NH ₄ NO ₃ 1:1 по массе	лимонная кислота	18	при 0,99 - 0,028	0,004	без пика
12	Fe-Mg 1:2 добавка стехиометрической смеси лимонной кислоты и NH ₄ NO ₃ 1:1 по массе	лимонная кислота	56	при 0,99 - 0,097	0,012	без пика

Для получения текстурных характеристик образцы пористого катализатора были исследованы методом адсорбционной порозиметрии. Результаты азотной порозиметрии представлены в таблице (Таблица 1).

Результаты и обсуждение

Результаты исследования текстурных характеристик показали большой разброс в значениях удельной площади поверхности катализатора. Пористый катализатор на основе кобальта и никеля имеет большую удельную площадь поверхности в сравнении с катализатором на основе железа. После длительного прокаливания в муфельной печи при температуре 900°C в атмосфере воздуха катализатор на основе кобальта и никеля значительно снизил показатели удельной площади поверхности с 948 м²/г до 195 м²/г, что может указывать на спекание и укрупнение частиц катализатора.

Заключение

В данной работе были получены и исследованы пористые катализаторы на основе оксида магния с добавлением оксидов железа, кобальта и никеля. Большинство образцов полученного катализатора имеют достаточно большую удельную площадь поверхности, чтобы сделать предположение о высокопористой структуре, состоящей из наночастиц оксидов магния, железа, кобальта и никеля. Данные пористые катализаторы могут быть перспективными для высокопроизводительного синтеза углеродных нанотрубок.

Список литературы

1. Baughman R. H. et al. Carbon nanotube actuators //Science. – 1999. – Т. 284. – №. 5418. – С. 1340-1344.

2. Ye Y. et al. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes //Applied physics letters. – 1999. – Т. 74. – №. 16. – С. 2307-2309.

3. Peigney A. et al. Carbon nanotubes grown in situ by a novel catalytic method //Journal of Materials Research. – 1997. – Т. 12. – №. 3. – С. 613-615.

4. Flahaut E. et al. Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxide solid solutions //Chemical Physics Letters. – 1999. – Т. 300. – №. 1-2. – С. 236-242.

5. Flahaut E. et al. Synthesis of single-walled carbon nanotube-Co-MgO composite powders and extraction of the nanotubes //Journal of Materials Chemistry. – 2000. – Т. 10. – №. 2. – С. 249-252.

6. Dai H. et al. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide //Chemical physics letters. – 1996. – Т. 260. – №. 3-4. – С. 471-475.

7. Hafner J. H. et al. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles //Chemical Physics Letters. – 1998. – Т. 296. – №. 1-2. – С. 195-202.

8. Kong J., Cassell A. M., Dai H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes //Chemical physics letters. – 1998. – Т. 292. – №. 4-6. – С. 567-574.

9. Cassell A. M. et al. Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes //The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – Т. 103. – №. 31. – С. 6484-6492.

10. Colomer J. F. et al. Synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of hydrocarbons //Chemical Communications. – 1999. – №. 14. – С. 1343-1344.

УДК 544.773.32

Караськов А.С., Широких А.Д., Королёва М.Ю.

Физико-химические свойства дисперсий липидных наночастиц с парафином, углеводородным маслом и инкапсулированным лютеином

Караськов Андрей Сергеевич – магистрант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева; karaskov.andrei@yandex.ru

Широких Анастасия Дмитриевна – ассистент кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047 Москва, Миусская площадь, д. 9

Рассмотрено влияние состава липидных наночастиц с углеводородным маслом и парафином, стабилизированных Span 60 и Tween 60 и нагруженных лютеином, на физико-химические свойства их дисперсий. Показано, что увеличение концентрации жидкого липида от 0 до 100 мас.% в составе дисперсной фазы способствовало уменьшению среднего диаметра частиц с 95 ± 7 до 30 ± 5 нм. Данные дисперсные системы сохраняли устойчивость к агрегации более 30 сут. При этом увеличение концентрации углеводородного масла способствовало замедлению процесса деструкции лютеина, инкорпорированного в частицы, в процессе хранения.

Ключевые слова: липидные наночастицы, наноэмульсии, углеводородное масло, парафин, лютеин

Physical-chemical properties of lutein-loaded lipid carriers with paraffin oil and paraffin wax

Karaskov A.S., Shirokikh A.D., Koroleva M.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

This study examined the impact of the composition of lutein-loaded lipid carriers stabilized by Span 60 and Tween 60 on their physical-chemical properties. Increasing the concentration of liquid lipid in particles from 0 to 100 wt.% decreased the mean diameter of nanoparticles from 95 ± 7 nm to 30 ± 5 nm. These dispersed systems remained aggregatively stable for over 30 days. Meanwhile, an increase in paraffin oil concentration led to an inhibition of lutein degradation during storage.

Key words: lipid nanoparticles, nanoemulsions, paraffin oil, paraffin wax, lutein

Введение

Лютеин – каротиноид растительного происхождения, относящийся к группе ксантофиллов. Благодаря способности накапливаться в области желтого пятна глаза он играет важную роль в поддержании здоровья органов зрения, вследствие чего находит применение в препаратах для профилактики и лечения офтальмологических заболеваний. Нейтрализуя активные формы кислорода и поглощая коротковолновое излучение видимой части спектра, лютеин защищает ткани сетчатки от фотохимического повреждения. Кроме того, его высокая антиоксидантная активность позволяет использовать его для уменьшения уровня окислительного стресса в организме в целом и снижения тем самым риска развития сердечно-сосудистых и нейродегенеративных заболеваний. Как и другие каротиноиды, лютеин является липофильным соединением и отличается низкой биодоступностью. Кроме того, при нагревании, воздействии света и других внешних факторов может происходить изомеризация, окисление и в конечном итоге дегградация молекул биологически-активного вещества, что негативно сказывается на его терапевтической активности.

Коллоидные системы на основе биосовместимых и биоразлагаемых компонентов, такие как наноэмульсии (НЭ) [1, 2], наноструктурированные (НЛН) [3, 4] и твердые липидные наночастицы (ТЛН) [5, 6] представляют большой интерес как средства

доставки липофильных соединений, в частности, лютеина [7, 8]. Такие носители обеспечивают повышение его биодоступности и защиту от воздействия внешних факторов. Стоит отметить, что дисперсии, применяемые в качестве средств доставки лютеина, должны обладать устойчивостью к агрегации и обеспечивать неизменность свойств инкапсулированного вещества в течение всего срока хранения.

В работе исследовано влияние состава дисперсий липидных носителей, содержащих углеводородное масло (УВМ) и парафин, с инкапсулированным лютеином на их таких физико-химических характеристик, как – дисперсности, оптических свойств – с течением времени.

Экспериментальная часть

Методом температурной инверсии фаз были получены три типа липидных носителей: ТЛН, НЭ и НЛН, дисперсная фаза которых состояла из парафина, УВМ и их смеси в массовом соотношении 1:1, соответственно. В качестве дисперсионной среды использовали физиологический раствор (0,15 М NaCl). Содержание липидов в дисперсии составляло 25 об.%. Для стабилизации систем применяли 12,5 об.% смеси неионогенных ПАВ – Span 60 и Tween 60 в мольном соотношении 1:0,76. Концентрация лютеина в системе составляла 0,1 мас.%.

Размеры липидных носителей определяли методом динамического светорассеяния с помощью

Zetasizer Nano ZS (Malvern). На рис. 1 представлены гистограммы распределения частиц по размерам в ТЛН, НЛН и НЭ с инкапсулированным лютеином. Средний диаметр частиц в дисперсиях ТЛН с парафином составлял 95 ± 7 нм. При массовом соотношении парафина и УВМ 1:1 средний диаметр НЛН был равен 31 ± 7 нм. Размер капель НЭ составлял 30 ± 5 нм. При этом в дисперсиях, содержащих УВМ в составе дисперсной фазы, присутствовали агрегаты размером 140 ± 16 нм (рис. 1, б-в), однако их количество не превышало 2 об.%. Во всех исследованных дисперсиях не наблюдалось заметного изменения размера частиц в течение 30 сут.

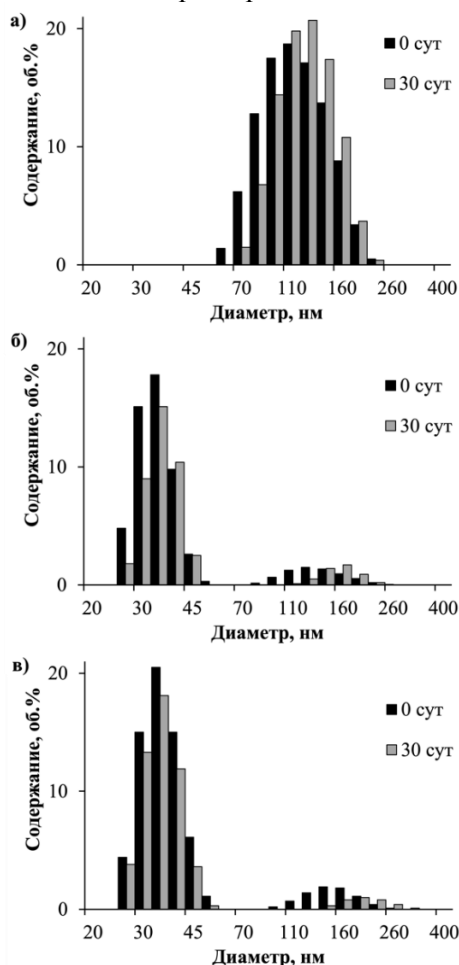


Рис. 1. Распределения по размерам а) ТЛН, б) НЛН и в) НЭ с УВМ и парафином сразу после получения и через 30 сут

Наличие десяти сопряженных двойных связей в молекуле лютеина обуславливают его способность к поглощению электромагнитного излучения в области 400-500 нм, что обеспечивает желтую окраску, в том числе и при инкорпорировании его в дисперсии липидных носителей. Снижение интенсивности окраски в процессе хранения может быть признаком деградации молекул активного вещества.

Степень поглощения электромагнитного излучения дисперсиями оценивали с помощью спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Для этого образцы ТЛН, НЛН и НЭ с инкапсулированным лютеином разбавляли физиологическим раствором в 100 раз и хранили в

стеклянных сосудах при комнатной температуре и воздействии дневного солнечного света в течение 30 сут с момента получения. Для изучения процесса обесцвечивания через определенные промежутки времени отбирали равные аликвоты дисперсий и регистрировали спектры их поглощения с помощью прибора Varian Cary 50 (Varian). Помимо этого, были определены спектральные характеристики носителей без активного компонента и раствора лютеина в УВМ с концентрацией 0,05 мас.%.

Спектры поглощения дисперсий липидных наночастиц без активного вещества характеризовались отсутствием максимумов в видимой области (рис. 2, а). На спектре поглощения масляного раствора лютеина присутствовало три основных максимума поглощения при 428, 450 и 480 нм, второй из которых отличался наибольшей интенсивностью (рис. 2, б). При инкапсулировании каротиноида в ТЛН, НЛН и НЭ на спектрах последних наблюдалось появление трех пиков в области 400-500 нм (рис. 2, б), что проявлялось в наличии у систем ярко-желтой окраски. При этом для данных образцов наблюдался батохромный сдвиг максимумов поглощения – до 429, 455 и 484 нм – относительно значений, полученных для раствора ксантофилла в УВМ. Описанный эффект, вероятнее всего, был вызван изменением среды, в которой находился лютеин.

С течением времени на спектрах поглощения наблюдалось снижение высоты пиков (рис 3), что сопровождалось обесцвечиванием дисперсий, заметным при визуальном наблюдении.

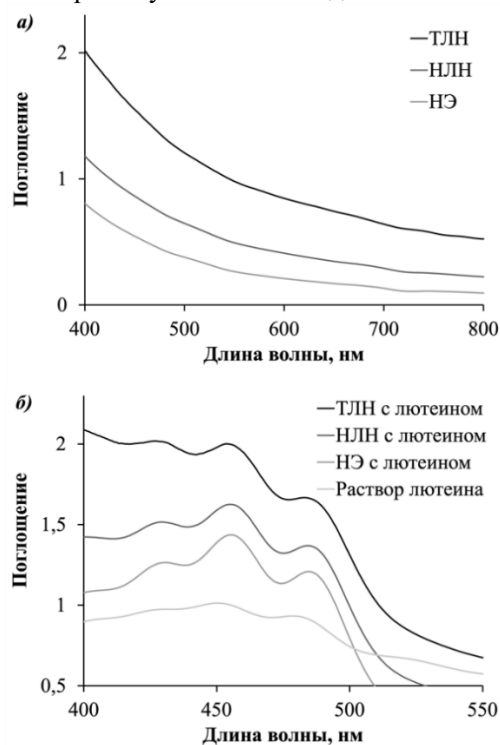


Рис. 2. Спектры поглощения а) дисперсий ТЛН, НЛН и НЭ без активного вещества, б) дисперсий ТЛН, НЛН и НЭ того же состава с инкапсулированным лютеином непосредственно после получения и раствора лютеина в УВМ с концентрацией 0,05 мас.%

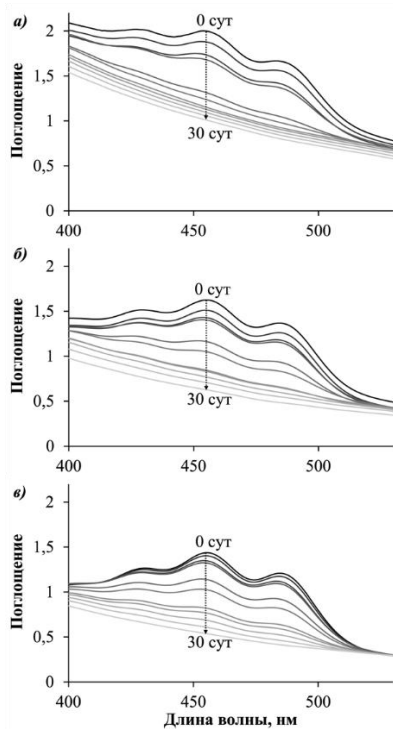


Рис. 3. Изменение спектров поглощения дисперсий а) ТЛН, б) НЛН и в) НЭ с УВМ, парафином и лютеином с течением времени

Скорость обесцвечивания дисперсий оценивали как изменение интенсивности максимума поглощения при 455 нм с течением времени по отношению к ее начальной величине в момент получения образца – δA_{455} (рис. 4).

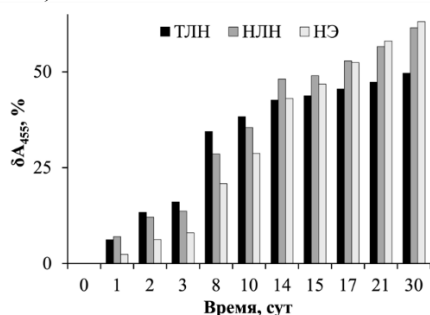


Рис. 4. Относительное изменение интенсивности максимума поглощения при 455 нм (δA_{455}) для ТЛН, НЛН и НЭ с УВМ, парафином и лютеином с течением времени

На спектрах ТЛН с парафином на 14 сут наблюдалось исчезновение пиков поглощения, после которого следовало незначительное изменение параметра δA_{455} , свидетельствовавшее о полном обесцвечивании системы. В НЛН, содержащих 50 мас.% УВМ в составе дисперсной фазы, наиболее существенное снижение интенсивности максимума поглощения происходило через 17 сут, начиная с которых пики на спектре отсутствовали, а интенсивность поглощения снижалась вплоть до окончательного обесцвечивания образца. Заметное обесцвечивание НЭ происходило в период с 21 по 30 сут, в течение которого наблюдались исчезновение пиков на спектре поглощения и полная потеря желтой окраски системой.

Обесцвечивание дисперсий липидных носителей свидетельствовало об изменении их характеристик с

течением времени. Предположительно, подобный эффект мог быть вызван деградацией лютеина под действием кислорода воздуха и света в процессе хранения.

Исходя из этого предположения, можно заключить, что повышение концентрации УВМ в составе дисперсной фазы липидных наночастиц с парафином от 0 до 100 мас.% способствовало снижению скорости деградации инкорпорированного в них лютеина с течением времени.

Закключение

Таким образом, повышение концентрации УВМ в составе дисперсной фазы ТЛН с парафином, нагруженных лютеином, с 0 до 100 мас.% способствовало уменьшению среднего диаметра частиц с 95 ± 7 до 30 ± 8 нм, который практически не изменялся в течение 30 сут. Увеличение доли жидкого липида предположительно способствовало снижению скорости деградации лютеина в процессе хранения.

Список литературы

1. Koroleva M.Y., Yurtov E.V. Nanoemulsions: The properties, methods of preparation and promising applications // Russian Chem. Rev. – 2012. – Vol. 81 (1). – P. 21-43.
2. Mishchenko E.V., Timofeeva E.E., Artamonov A.S., Koroleva M.Y., Portnaya I.B. // Nanoemulsions and nanocapsules with oleic acid. – Colloid J. – 2022. – Vol. 84 (1). – P. 64-70.
3. Караськов А.С., Широких А.Д., Королёва М.Ю. Влияние состава дисперсий наноструктурированных липидных частиц с углеводородным маслом и парафином на их физико-химические свойства // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37 (13). – С. 37-39.
4. Кочетков А.А., Широких А.Д., Королёва М.Ю. Влияние состава наноструктурированных липидных наночастиц со стеариновой кислотой и углеводородным маслом на их дисперсность и реологические свойства // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35, № 9 (244). – С. 32-34.
5. Широких А.Д., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. Твердые липидные наночастицы со стеариновой кислотой, стабилизированные стеаратом иттрия // Труды Кольского научного центра РАН. – 2021. – Т. 12, № 2 (5). – С. 282-284.
6. Shirokikh A.D., Fenin A.A., Koroleva M.Yu. Lipid particles as promising carriers of radioactive pharmaceuticals // Russian J. Phys. Chem. A. – 2024. – Vol. 98 (12). – P. 2842-2848.
7. Shirokikh A.D., Guruleva Y.A., Marinets E.A., Koroleva M.Y. Lipid nanoparticles for lutein encapsulation and delivery // Colloid J. – 2023. – Vol. 85 (5). – P. 705-714.
8. Широких А.Д., Лебедева А.Н., Караськов А.С., Королёва М.Ю. Влияние состава липидных наночастиц на биодоступность астаксантина // VI Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (IC CCPCM). – 2023. – С. 87.

УДК 541.18

Лукьянов Т.А., Непряхина Е.Н., Гришкова Д.М., Барина Д.Д., Башлаев Л.А., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.

Самосборка наночастиц стеаратов металлов и смачиваемость материалов на их основе

Лукьянов Тихон Андреевич - студент 3-го курса химико-технологического факультета;

Непряхина Екатерина Николаевна – магистрант 2 курса химико-технологического факультета;

Гришкова Дарья Михайловна - студент 5-го курса химико-технологического факультета;

Барина Дарья Дмитриевна. – студент 5-го курса химико-технологического факультета;

Башлаев Леонид Александрович – магистрант 2 курса химико-технологического факультета;

Голубина Елена Николаевна – доктор химических наук, профессор кафедры «Фундаментальная химия»;

Elena-Golubina@mail.ru.

Кизим Николай Федорович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Фундаментальная химия»;

Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Новомосковск, 301650, ул. Дружбы, 8.

В сообщении показана возможность получения гидрофобных покрытий на основе стеаратов металлов межфазным синтезом на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, в одной из которых содержится раствор соли d- или f-элемента в воде, в другой – стеариновая кислота в неводном растворителе. Представлено влияние условий синтеза, природы металла и растворителя на величину краевого угла. Установлена зависимость между краевым углом смачивания, размером частиц и шероховатостью поверхности. Краевой угол материала, перенесенного на стеклянную подложку, может достигать величины 128°.

Ключевые слова: наночастицы, смачиваемость, краевой угол, межфазный синтез, шероховатость поверхности.

Lukyanov T.A., Nepryakhina E.N., Grishkova D.M., Barinova D.D., Bashlaev L.A., Golubina E.N., Kizim N.F.

Self-assembly of nanoparticles of metal stearates and wettability of materials based on them

Novomoskovsk Institute of D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Russian Federation

The paper shows the possibility of producing hydrophobic coatings based on metal stearates by interphase synthesis at the interface of two immiscible liquids, one of which contains a solution of a salt of a d- or f-element in water, and the other contains stearic acid in a nonaqueous solvent. The effect of synthesis conditions, the nature of the metal and the solvent on the value of the contact angle is presented. The relationship between the contact angle, particle size and surface roughness is established. The contact angle of the material transferred to a glass substrate can reach 128°.

Key words: nanoparticles, wettability, contact angle, interphase synthesis, surface roughness.

Введение

Придание поверхности свойства несмачиваемости водой имеет исключительно важное значение в быту и технике. Образование льда на поверхности технических устройств ухудшает эксплуатационные характеристики и может привести к повреждению авиационного, телекоммуникационного, энергетического и транспортного оборудования [1,2]. Проблема может быть решена применением супергидрофобных покрытий (краевой угол выше 150°). Для обработки больших поверхностей нужны недорогие материалы, получение которых требует разработки новых методов их получения.

В настоящее время известны такие методы как литография, золь-гель, привитая сополимеризация, химическое осаждение из газовой фазы. Гидрофобизация поверхности может быть осуществлена не только путем нанесения гидрофобного покрытия но и обработкой ее лазером, химическим травлением [4]. Гидрофобизация достигается путем изменения наноструктуры или химического состава. Метод химической модификации широко используется на практике.

Перспективным методом получения материалов с регулируемой смачиваемостью является межфазный синтез, основанный на протекании гетерофазной реакции и формировании межфазных образований [5-7]. Самоорганизация на границе жидкость-жидкость является быстрым, масштабируемым и совместимым с существующими технологиями методом получения материалов. Возможность локализации наночастиц в межфазном слое показана Ванг с сотр. [8,9]. Самосборка наночастиц халькогенидов кадмия на границе раздела вода / толуол описана в работе [10]. Синтез полупроводниковых π -d сопряженных двумерных пленок на межфазной границе CH_3Cl -вода описан в работе [11]. Метод получения однородных пленок из легированных серебром наноллистов ZnO путем самосборки на границе раздела гексан-вода путем изменения соотношения растворенного вещества и растворителя представлен в работе [12]. Самосборная пленка состоит из равномерно уложенных наноллистов размером ~1 мкм и толщиной ~60-100 нм. Ультратонкие нанокристаллические пленки золота, серебра и халькогенидов кадмия и меди на межфазной поверхности толуол / вода представлены в [13]. Получение межфазным

синтезом гидрофобных покрытий на основе стеаратов *d*- и *f*-элементов описано недостаточно.

Цель настоящей работы – получение межфазным синтезом гидрофобных покрытий на основе стеаратов *d*- и *f*-элементов и возможность модифицирования им различных поверхностей.

Экспериментальная часть

При проведении экспериментов использованы хлориды *f*-элементов (Pr(III) (CAS No. 10361-79-2), Ho(III) (CAS No. 14914-84-2), Yb(III) (CAS No. 19423-87-1)) или *d*-элементов (Zn(II) (ГОСТ 4529-78), Ba(II) (ГОСТ 4108-72), Cu(II) (ГОСТ 4167-74), Ni(II) (ГОСТ 4038-79)), органические растворители: гептан (ТУ 2631-179-44493179-2014), толуол (ТУ 2631-02044493179-98), хлороформ (ГОСТ 20015-88) и стеариновая кислота (CAS No. 57-11-4).

Методика получения и извлечения материала межфазных образований описана в [14].

Краевой угол определяли методом сидячей капли с помощью оптического анализатора контактного угла OCA 25 (DataPhysics Instruments GmbH, Германия). Объем выдавливаемой капли воды 3 мкл. Измерение краевого угла проводили через 20 с после нанесения капли воды при температуре ~20 °C и относительной влажности воздуха в лаборатории 35 - 40%.

Для построения рельефа модифицированной материалом межфазных образований поверхности и определения средней арифметической шероховатости (R_a) использовали нанотехнологический комплекс NanoTutor (ООО «НТ-СПб», Россия).

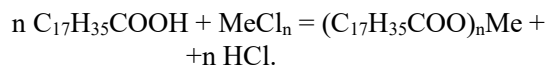
Для определения размера частиц сухие образцы диспергировали в соответствующем разбавителе при ультразвуковом воздействии в течение 1 ч. Затем на

приборе Nanoflex II (Colloid Metrix GmbH, Германия) записывали кривые распределения частиц по размерам диспергированного материала межфазных образований и фиксировали средний размер частиц с интенсивностью полного распределения.

Статистическая обработка экспериментальных данных показала, что ошибка эксперимента не превышала 10 %.

Результаты и их обсуждение

Синтез материала межфазных образований основан на образовании стеаратов металлов по реакции



Образующая соль нерастворима ни в водной, ни в органической фазах и накапливается в межфазном слое. Молекулы агрегируют, образуют наночастицы. Наночастицы соли коагулируют; в результате самосборки формируется пространственная сетка материала, удерживаемого в динамическом межфазном слое. Извлеченный, промытый неводным растворителем, водой и высушенный материал межфазных образований (ММО) представляет собой мелкодисперсный порошок белого цвета.

Данные экспериментов (табл. 1) показывают, что ММО на основе *f*-элементов краевой угол выше, чем для ММО на основе *d*-элементов, что обусловлено большим количеством накапливающегося стеарата металла в межфазном слое. Поскольку индекс полидисперсности (PDI) меньше 0,5, то можно считать, что наночастицы в составе материала являются не агрегированными. Стабилизация обусловлена структурно-механическим фактором, ввиду наличия в системе ПАВ.

Таблица 1. Размер наночастиц, шероховатость поверхности и краевой угол материала межфазных образований* на основе стеарата металла, адгезированного к стеклянной пластинке

Хлорид металла	Наивероятный размер частиц, нм	PDI	Средняя арифметическая шероховатость (R_a), мм	Краевой угол, °
Yb(III)	100,9	0,046	0,256	115 ± 3
Ho(III)	93,2	0,037	0,234	113 ± 3
Pr(III)	76,3	0,024	0,214	112 ± 3
Zn(II)	58,1	0,051	0,244	104 ± 3
Ba(II)	37,5	0,013	0,197	104 ± 3
Cu(II)	36,0	0,002	0,185	102 ± 3
Ni(II)	33,2	0,012	0,192	103 ± 3

* Система 0,1 М водный раствор хлорида металла pH 5,3 / 0,1 М раствор стеариновой кислоты в гептане

Изменяя начальный состав системы можно получать покрытия с величиной краевого угла от 67 до 128 ° (табл.2,3). Природа растворителя не оказывает влияние на величину краевого угла (табл. 2). Увеличение начальной концентрации кислоты и

соли металла приводит к увеличению количества стеарата цинка, накопившегося в межфазном слое и, как следствие, к повышению краевого угла. Повышение pH исходного

Таблица 2. Влияние природы растворителя на размер наночастиц, шероховатость поверхности и краевой угол

Растворитель*	Наивероятный размер частиц, нм	PDI	Средняя арифметическая шероховатость (R_a), мм	Краевой угол, °
гептан	58,1	0,051	0,244	104 ± 3
толуол	114,2	0,078	0,378	96 ± 6
хлороформ	76,2	0,062	0,256	104 ± 3

* Система 0,1 М водный раствор хлорида цинка pH 5,3 / 0,1 М раствор стеариновой кислоты в растворителе

водного раствора приводит к сдвигу равновесия в сторону продуктов реакции. ММО, полученный из

растворов с более высоким значением pH, характеризуется большим краевым углом.

Таблица 3. Влияние начальных условий синтеза материала межфазных образований* на основе стеарата цинка на размер наночастиц, шероховатость поверхности и краевой угол

$C^0(\text{ZnCl}_2)$, моль/л	$C^0_{\text{кислоты}}$, моль/л	pH	Наивероятный размер частиц, нм	PDI	Средняя арифметическая шероховатость (R_a), нм	Краевой угол, °
0,10	0,10	5,3	58,1	0,051	0,244	104 ± 3
0,05	0,10	5,3	137,5	0,093	0,202	100 ± 3
0,01	0,10	5,3	210,7	0,196	0,152	97 ± 3
0,10	0,01	5,3	64,5	0,142	0,124	67 ± 5
0,10	0,10	6,0	312,4	0,157	0,087	128 ± 3

* Система водный раствор хлорида цинка / 0,1 М раствор стеариновой кислоты в гептане

Анализ изображений поверхностей покрытий, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1), указывает на изменение рельефа поверхности покрытия. Поверхность волнистая, наблюдается множество узких возвышенностей «шипов», расположенных почти эквидистантно.

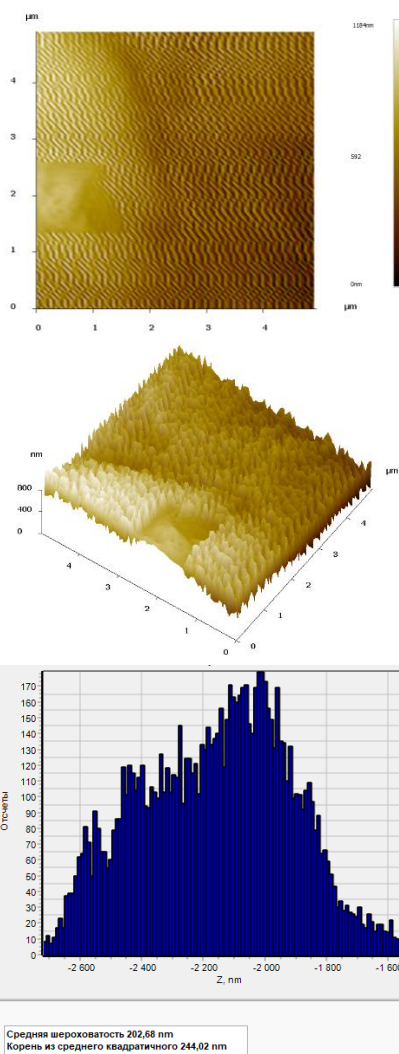


Рис. 1. Рельеф поверхности материала межфазных образований на основе стеарата цинка, адгезированного к стеклянной пластинке

Закключение

Межфазным синтезом на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, содержащих растворимую соль *d*- или *f*- элемента (водная фаза) и стеариновую кислоту в неводном разбавителе (органическая фаза) можно получать покрытия с заданной величиной краевого угла. Изменяя состав системы (соль *d*- или *f*- элемента, разбавитель) и условия проведения процесса можно получить материал с величиной краевого угла до 128° . Покрытие стекла материалом межфазных образований на основе стеаратов металлов придает поверхности несмачиваемость.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта "Лаборатория «умных» материалов и технологий" проект № FSSM-2024-0005.

Список литературы

1. Matejicka L., Georgakis C.T. A review of ice and snow risk mitigation and control measures for bridge cables // Cold Regions Science and Technology. 2022. V. 193. № 1. P. 103429-103447.
2. Muhammed M., Virk M.S. Ice Accretion on Fixed-Wing Unmanned Aerial Vehicle—A Review Study // Drones. 2022. V.6. P.1-23
3. Duan H., Wang D., Kurth D.G., Mohwald H. Directing Self-Assembly of Nanoparticles at Water/Oil Interface // Angewandte Chemie International Edition. 2004. V. 43. № 42. P. 5639 - 5642 .
4. Darem Ahmad, Inge van den Boogaert, Jeremy Miller, Roy Presswell & Hussam Jouhara. Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications Energy Sources // Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2018. V. 40. № 22. P. 2686-2725
5. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Управление смачивающей способностью материала путем локального колебательного воздействия на

межфазный слой // Коллоидный журнал. 2024. Т. 86. № 5. С. 549–560.

6. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. От гидрофильности к гидрофобности поверхности. варьирование смачиваемости материала на подложке за счет локального колебательного воздействия при межфазном синтезе материала // Журнал физической химии. 2023. Т. 97. № 1. С. 75–80.

7. Golubina E.N., Kizim N.F., Bashlaev L.A. Self-Assembled Structures in the Dynamic Interfacial Layer of a Liquid–Liquid System // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. V. 98. No. 14. P. 3302–3307.

8. Mao Z., Guo J., Bai S., Nguyen T.-L., Xia H., Huang Y., Mulvaney P., Wang D. Hydrogen-Bond-Selective Phase Transfer of Nanoparticles across Liquid/Gel Interfaces // Angewandte Chemie International Edition. 2009. V. 48. No. 27. P. 4953 - 4956.

9. Lin Y., Skaff H., Emrick T., Dinsmore A.D., Russell T.P. Nanoparticle Assembly and Transport at Liquid-Liquid Interfaces // Science. 2003. V. 299. P. 226–232.

10. Shuai Hou, Ling Bai, Derong Lu, Hongwei

Duan. Interfacial Colloidal Self-Assembly for Functional Materials // Accounts of Chemical Research. 2023. V. 56. Issue 7. P. 740–751.

11. Itishree Pradhan, Anwesha Mahapatra, Priyanka Priyadarshani Samal, Puneet Mishra, Prashant Kumar, Alpana Nayak. Liquid-Liquid Interface-Assisted Self-Assembly of Ag-Doped ZnO Nanosheets for Atomic Switch Application // J. Phys. Chem. Lett. 2024. V. 15. № 1. P. 165–172.

12. Park Y., Yoo S., Park S. Assembly of highly ordered nanoparticle monolayers at a water/hexane interface // Langmuir. 2007. V. 23. № 21. P. 10505–10512.

13. Rao C.N.R., Kalyanikutty K.P. The Liquid–Liquid Interface as a Medium To Generate Nanocrystalline Films of Inorganic Materials // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. № 4. P. 489–499.

14. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Гидрофобные материалы на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 457–461.

УДК 631.95

Наумов И.Д., Старцев В.И.

Систематизация требований к производству и потреблению органической продукции

Наумов Илья Дмитриевич - студент, «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Старцев Виктор Иванович - доктор с.-х. наук, профессор Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии», Россия, Москва, 143050, Московская Область, г. Одинцово, пгт. Большие Вязёмы, ул. Институт, д.5.

В статье гармонизированы основные определения, связанные с производством органической продукции, путем сведения их в систему ответственного производства и потребления органической продукции, представлено ее определение и структура. Обосновано предложение по детализации кодов ОКВДЭ по растениеводству и производству удобрений для выделения отдельных кодов продукции (товара) для производства органической продукции и удобрений.

Ключевые слова: производство, потребление органической продукции; код органической продукции; экологическая безопасность; стратегия; система; качество.

Naumov I.D.¹, Startsev V.I.²

Systematization of requirements for the production and consumption of organic products

¹ D. I. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia", Russia, Moscow, Russian Federation

² Federal State Budgetary Scientific Institution "All-Russian Research Institute of Phytopathology", Russia, Moscow, Russian Federation

The article harmonizes the main definitions related to the production of organic products by bringing them into a system of responsible production and consumption of organic products, presents its definition and structure. The proposal to detail the OKVDE codes for plant growing and fertilizer production is substantiated to identify individual product (goods) codes for the production of organic products and fertilizers.

Key words: production, consumption of organic products; organic product code; environmental safety; strategy; system; quality.

Введение

В целях обеспечения экологической безопасности страны и рационального природопользования необходимо принятие стратегических решений по предотвращению деградации земель (эрозия, засоление) и снижению плодородия почв; рекультивации нарушенных земель (потеря биоразнообразия из-за монокультурного земледелия), ликвидации накопленного вреда окружающей среде (выбросы парниковых газов (метан от животноводства, закись азота от удобрений); экологической реабилитации территорий после загрязнения воды и почвы химическими веществами (пестициды, нитраты, тяжелые металлы).

Ведение планомерной работы по решению указанных задач позволит развивать производство сельскохозяйственной продукции, сырья и продовольствия в соответствии с установленными экологическими, санитарно-эпидемиологическими, и иными требованиями, что в свою очередь способствует вовлечению сельхозтоваропроизводителей в производство органической продукции.

Стратегия развития производства органической продукции до 2030 года предусматривает показатели по объему и производству органической продукции. План мероприятий по реализации стратегии, утвержденный Минсельхозом России, предусматривает формирование ведомственного статистического инструментария учета органической продукции без привязки к конкретному коду органической продукции. При этом в федеральном

плане статистических работ отсутствуют отдельные показатели, предусматривающие данные об органическом сельском хозяйстве, что не позволяет в полной мере анализировать данные о производстве и потреблении сельскохозяйственной продукции в сопоставлении с органической продукцией, а также отслеживать по отдельному коду выполнение целевых показателей по производству органической продукции и удобрений. В этой связи представляется целесообразным детальное рассмотрение авторских определений понятий системы [1], развитие сельского хозяйства [2], а также относящихся к принципам, свойствам, качеству и контролю органической продукции [3], [4], [5].

Проведенный анализ позволил раскрыть сущность основных элементов органического производства, выявить принципиальные особенности организации управления органическим сельским хозяйством, позволил систематизировать требования, предъявляемые к элементам системы ответственного производства и потребления органической продукции и дать ей определение как совокупности взаимодействующих объектов (климат-почва-удобрение-растение) в рамках законодательно установленных требований, современных технологий, научных исследований, производственных мощностей, деятельности людей, способствующих обеспечению экономической, экологической, социальной и физической доступности органической продукции за счет осуществляемого на всем жизненном цикле продукции непрерывного контроля (рис. 1).



Рис.1. Система ответственного производства и потребления органической продукции

Экспериментальная часть

В ходе эксперимента проведенного на опытном поле на базе опытного поля ФГБНУ ВНИИФ.

Объект исследований – сорт горчицы белой Рапсодия.

Тип почвы - дерново-подзолистые глееватые и глеевые. Подготовка почвы перед посевом опытов состояла из следующих агротехнических приемов: весеннее внесение минеральных удобрений, на делянки в соответствии со следующим составом: АЗОТ (N) 10%; ФОСФОР (P₂O₅) 5-7%; КАЛИЙ (K₂O) 5-7%; СЕРА (S) 3,14%, МАГНИЙ (MgO) 1-1,5%, В 0,02%, Zn 0,01%, Cu 0,01%, Mn 0,07%, Fe 0,01%.

Норма высева семян горчицы белой – 1,2 млн шт. всхожих семян /га. Глубина заделки семян - 2 см. Посадка осуществлялась 19 июня 2024 г.

Схема полевого опыта включала следующие варианты.

1) Контроль – без обработки жидкими удобрениями (H₂O (0,5 мл)

Обработка поливкой посеянного семени:

2) свежесжатым соком алоэ (1,0 мл);
3) жидкий BiOSi (0,1 мл) + H₂O (0,5 мл);
4) жидкий BiOSi (0,2 мл) + H₂O (0,5 мл);
5) жидкий коллоидное серебро (концентрация 0,025%) - (0,015 мл);

6) жидкий алирин+гамаир (0,2 мл).

Посадка инкрустированных семян:

7) Инкрустированные семена соком алоэ (1,0 мл);

8) Инкрустированные семена соком алоэ (1,0 мл)+зола древесная (3 г);

9) Инкрустированные семена biosi (0,1 мл) + H₂O (0,5 мл);

10) Инкрустированные семена biosi жидкий BiOSi (0,2 мл) + H₂O (0,5 мл);

11) Инкрустированные семена biosi (0,1 мл) + зола древесная (3 г);

12) Инкрустированные семена biosi (0,2 мл) + зола древесная (3 г);

13) Инкрустированные семена коллоидное серебро (концентрация 0,025%) -(0,015 мл);

14) Инкрустированные семена коллоидное серебро (концентрация 0,05%)- (0,03 мл);

15) Инкрустированные семена коллоидное серебро пищевое (концентрация 0,025%)- (0,015 мл);

16) Инкрустированные семена коллоидное серебро пищевого+ зола древесная (3 г);

17) Инкрустированные семена коллоидное серебро + зола древесная (3 г);

18) Инкрустированные семена Алирин+гамаир (0,2 мл);

Процедура инкрустирование семян осуществлялось путем нанесения смеси в указанных пропорциях с добавлением в каждом варианте поливинилацетат – 1 мл и красителя пищевого гелевого (вода, желатин, загуститель (глицерин), красители пищевые (E102, E122, E129, E133, E171, E172), консерванты (E211, E218) – 0,15 мл.

По наблюдениям на поле с многолетними засорителями, в начальные фазы вегетации горчица росла медленно, чтобы скорорастущие сорняки не способствовали давлению культуры, проводились процедуры по выдергиванию сорняков. В наших опытах в основном преобладали следующие разновидности сорняков: марь белая, щирица запрокинутая, осот полевой, бодяк полевой, одуванчик лекарственный.

Полевая всхожесть семян наблюдалась на 7 день от посева дружными всходами, что на 1-2 дня раньше, чем в исследованиях, проводимых на горчице белой в Орловской области в 2000-2002 гг. [6].

Продолжительность периода «всходы – цветение» составлял 23-28 дней, что на 14 дней короче от раннего срока и 10 дней от позднего срока, установленного [6]. Цветение растений наблюдалось в период от 25 до 30 дней. Для сравнения приведем результаты продолжительности цветения сортов горчицы белой в условиях Орловской области в период 2007-2009 гг. от 24 до 32 суток [7]. Таким образом, в нашем случае самое позднее цветение завершилось раньше на 2 дня, чем в Орловской области.

Самый короткий период вегетации наблюдался в варианте 16 (инкрустирование семян коллоидное серебро жидкое + зола древесная) – 63 дней, при контроле – 67 дней, в варианте 11 на 2 дня раньше

контроля, в вариантах 2 и 13 на 1 день раньше контроля, в вариантах 3 и 18 наравне с контролем, в вариантах 7 и 14 на один день позже контроля. По результатам исследования выращивания сорта Рапсодия в условиях Рязанской области в мае-августе 2018-2019 годов, которая находится в Нечерноземной зоне России, полный период развития от начала всходов до созревания у горчицы белой при обработке жидкими удобрениями составил 64-76 дней [8], что превышает нижний и верхний пределы соответственно на 1, 2 дня от зафиксированных нами показателей 63 - 74 дней.

По итогам исследования мы наблюдаем как жидкие удобрения, так и применяемые посредством способа инкрустации в целом имели положительное воздействие на урожай, что привело к его увеличению по сравнению с контролем, в особенности увеличение плодов и семян от контрольного варианта наблюдается у семян обработанных жидким раствором сока Алоэ, жидким BiOSi, а также инкрустированные семена коллоидным серебром (пищевым) + зола древесная и инкрустированные семена Алирин+гамаир.

Таким образом, применение исследуемых удобрений эффективно повлияло на показатели урожайности растения, способствовало выращиванию органически чистой культуры, удовлетворяющей требованиям [3], а также позволило обогатить почву необходимыми микро- и макроэлементами на опытном участке в Московской области.

Заключение

Для получения показателей растительной диагностики на опытном поле в более длительной динамике и их сопоставления целесообразно продолжить исследование по продуктивности семян горчицы белой сорта Рапсодии, обработанных разными способами и формами удобрений.

По итогам проведенной работы выявленная проблематика, связанная с отсутствием отдельного кода вида экономической деятельности для органической продукции, несмотря на наличие единого государственного реестра производителей органической продукции, не позволяет в полной мере провести отслеживание и контроль за производством и потреблением органической продукции.

Так как ОКВД раздела А начинающийся с 01 «Растениеводство и животноводство, охота и предоставление соответствующих услуг в этих областях» содержит консолидированные данные о производстве продукции растениеводства, животноводства как органического сельского хозяйства, так и выращивание генетически-модифицированных культур и животных, аналогичная ситуация с кодом 20.15. производство удобрений и азотных соединений.

Для обеспечения устойчивого развития сельского хозяйства в целом и контроля за соблюдением безопасности, ответственного производства и потребления органической продукции в частности, полагаем целесообразным предложение по детализации показателей сельскохозяйственной продукции и

выделения отдельных кодов продукции (товара) производства органической продукции и органических удобрений, что позволит проведение более глубокой аналитическо-сопоставительной оценки производства и потребления продукции, в том числе осуществляемой для обеспечения государственных и муниципальных нужд (важно отметить, что в настоящее время депутатами Государственной Думы активно рассматривается вопрос о введении органической продукции в школьном питании), а также позволит установить контроль за динамикой развития сельскохозяйственной продукции в разрезе соответствующих кодов и обеспечит прозрачность и удобство интерпретации данных.

Список литературы

1. Эйсен, Н. Управление инновационным развитием в системе "наука-производство-потребление" / Н. Эйсен, В. Горбунов // Общество и экономика. – 2017. – № 10. – С. 22-44.
2. Стратегическое планирование развития сельского хозяйства России: автореферат дис...доктора экономических наук : 08.00.05 / Самыгин Денис Юрьевич; [Место защиты: Орловский государственный аграрный университет имени Н.В. Парахина]. - Орел, 2021. - 45 с.
3. Наумов, И. Д. Разработка Концепции аналитического контроля качества органической продукции / И. Д. Наумов, Л. В. Наумова, В. И. Старцев // Фундаментальные и прикладные аспекты продовольственной безопасности : Сборник мат. науч. трудов VI Всероссийской науч.-прак. конф. с межд. участием, Большие Вяземы, 2023 г. – Москва: АНО «Центр научно-технических решений», 2023.
4. Равино, А. В. Принципы и критерии органического сельского хозяйства / А. В. Равино // Труды БГТУ. Серия 5: Экономика и управление. – 2017. – № 1(196). – С. 195-199.
5. Коков, А. Ч. Организация органического сельского хозяйства в регионах России / А. Ч. Коков, Р. Х. Люев // Региональные проблемы преобразования экономики. – 2019. – № 12(110). – С. 80-87. – DOI 10.26726/1812-7096-2019-12-80-87.
6. Велкова Наталья Ивановна. Использование горчицы белой (*Sinapis alba* L.) для расширения медоносных ресурсов ЦЧР : Дис. ... канд. с.-х. наук : 03.00.32 : Орел, 2004 220 с. РГБ ОД, 61:05-6/42
7. Велкова, Н. И. Пыльцевая и нектарная продуктивность сортов горчицы белой разных сроков и способов посева / Н. И. Велкова, В. П. Наумкин // Зернобобовые и крупяные культуры. – 2014. – № 3(11). – С. 72-76.
8. Урожайность горчицы белой при использовании современных жидких удобрений в Нечерноземной зоне России / Д. В. Виноградов, К. В. Наумцева, Е. И. Лупова [и др.] // Вестник Рязанского государственного агротехнологического университета им. П.А. Костычева. – 2019. – № 4(44). – С. 126-131.

УДК 544.77.051

Обносков Д.В., Белозёрова Е.В., Королёва М.Ю.

Влияние стеариновой кислоты на размер и стабильность липосом

Обносков Данила Владимирович – студент 4-го года обучения бакалавриата кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Белозёрова Екатерина Валерьевна – к.х.н., старший преподаватель кафедры наноматериалов и нанотехнологии
belozeroval.e.v@muctr.ru;

Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе исследованы липосомы из соевого лецитина и стеариновой кислоты, полученные методом диспергирования. Липосомы имели диаметр 120-200 нм в зависимости от состава, и проявляли агрегативную и седиментационную устойчивость более 30 сут.

Ключевые слова: липосомы, соевый лецитин, стеариновая кислота

The effect of stearic acid concentration on the size and stability of liposomes

Obnosov D.V, Belozyorova E.V., Koroleva M.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

Russia, Moscow, 125047, Miusskaya sq., 9

This study investigates liposomes of soybean lecithin and stearic acid. The liposomes were prepared by the dispersion method. Depending on the composition, the prepared liposomes had a diameter of 120-200 nm and showed aggregation stability for more than 30 days.

Keywords: liposomes, soybean lecithin, stearic acid

Липосомы – сферические частицы, состоящие из одного или нескольких фосфолипидных бислоев, разделённых водной фазой [1]. Липосомы широко применяются в фармацевтике, медицине, косметологии и пищевой промышленности благодаря способности эффективно инкапсулировать как гидрофильные, так и гидрофобные вещества [2]. Основными компонентами липосом являются природные и синтетические фосфолипиды, среди которых наиболее распространены фосфатидилхолины (лецитины), получаемые преимущественно из сои и яичных желтков. Соевый лецитин предпочтителен благодаря его большей распространённости и низкой стоимости.

Существенные преимущества липосомных систем включают высокую биосовместимость, низкую иммуногенность, защиту активных веществ от деградации и возможность направленной доставки лекарственных веществ в ткани [2]. Благодаря своим характеристикам, липосомы активно исследуются для создания лекарственных препаратов с контролируемым высвобождением, пищевых добавок и систем для доставки биологически-активных соединений [3].

Модификации липосом позволяют изменять их свойства. Например, при адсорбции на поверхности липосом полиэтиленгликоля получают "стелс-липосомы", которые могут дольше циркулировать в крови, так как в меньшей степени распознаются макрофагами. По аналогии с биологическими мембранами для модификации липосом применяется холестерин, добавление которого увеличивает механическую стабильность и агрегационную устойчивость липосом, что продлевает их срок хранения. Однако при избытке холестерина мембрана становится слишком жёсткой, что может замедлять высвобождение лекарственного вещества и ухудшать

взаимодействие с клеточной стенкой. Использование жирных кислот с разной длиной цепи, может сделать фосфолипидную мембрану более эластичной и при этом сохранить ее механическую прочность [4], поэтому в данной работе для модификации липосом была использована стеариновая кислота.

Самый исследованный метод получения липосом с узким распределением по размерам – метод гидратации тонкой липидной плёнки, при котором раствор липидов в органическом растворителе высушивается с образованием плёнки, последующая гидратация которой приводит к образованию липосом. Недостатком данного метода является использование растворителей. Помимо данного метода, также применяют обратное фазовое испарение, инъекционные методы с использованием этанола или эфира, в которых так же необходима очистка от органических растворителей, а также методы диспергирования. Методом диспергирования ранее получались липосомы размером более 500 нм с широким распределением по размерам [5].

В данной работе были получены липосомы с содержанием соевого лецитина 10 мас.% и стеариновой кислоты – 0-5 мас.% методом диспергирования соевого лецитина в водной среде. Для этого смесь, содержащую соевый лецитин и стеариновую кислоту перемешивали на магнитной мешалке в бидистиллированной воде до полного растворения фосфолипидов, далее смесь термостатировали при температуре выше температуры плавления стеариновой кислоты и подвергали диспергированию с помощью гомогенизатора IKA T25 Digital ULTRA-TURRAX. Далее смесь охлаждали при комнатной температуре при интенсивном перемешивании.

Размеры липосом исследовались методом динамического рассеяния с помощью прибора

Malvern Zetasizer Nano. На рис. 1 представлены распределения липосом по размерам в зависимости от времени хранения.

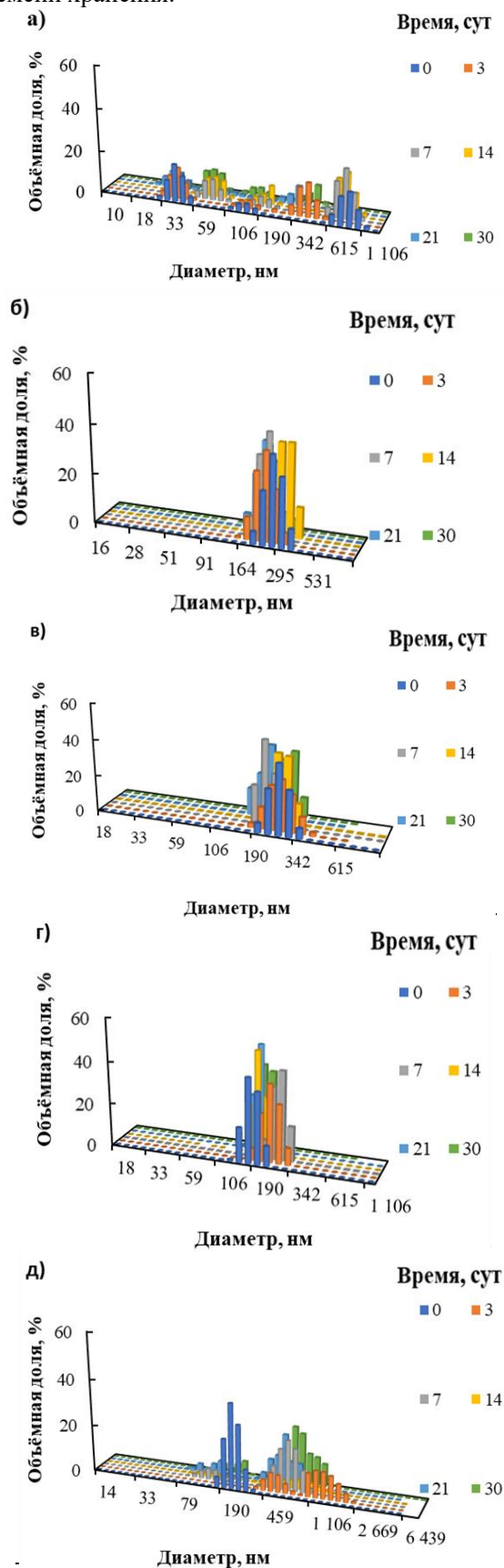
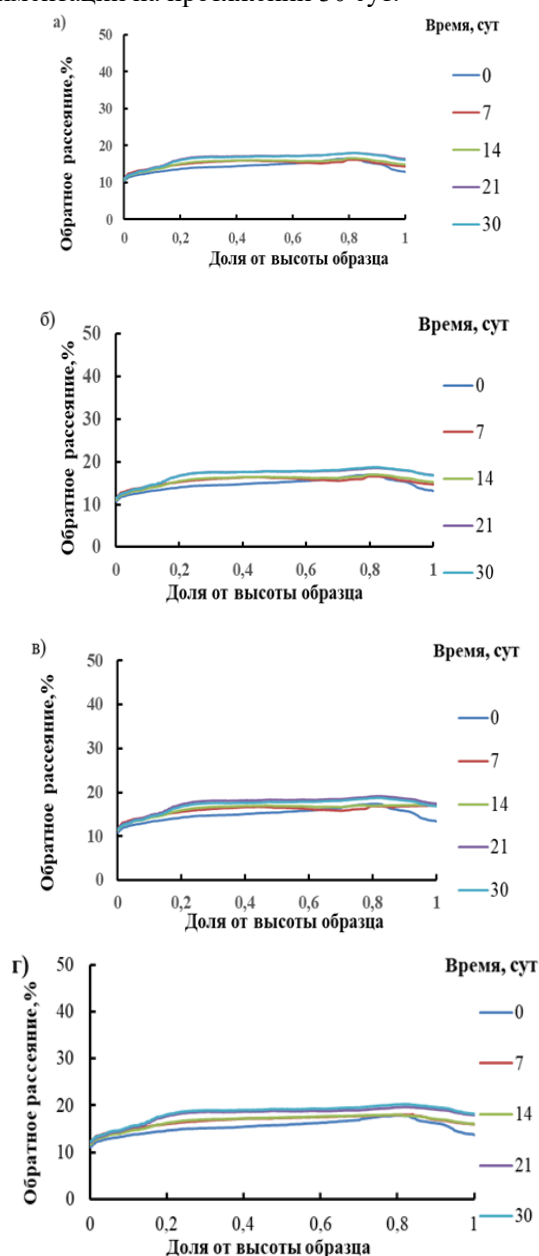


Рис. 1. Распределения по размерам липосом со стеариновой кислотой.

Концентрация стеариновой кислоты: а) 0; б) 1; в) 2; г) 3; д) 4; е) 5 мас.%

Распределение липосом по размерам при нулевой концентрации стеариновой кислоты было полимодальным. В системе присутствовали как везикулы с размером 40 нм, так и более крупные липосомы с размерами до 900 нм. С течением времени в системе происходило увеличение размеров мелких частиц, что вероятно связано с коалесценцией везикул. При добавлении 1-5 мас.% стеариновой кислоты происходило образование липосом размером 190-230 нм с мономодальным распределением по размерам. Наименьший размер липосом был получен при добавлении 3 мас.% стеариновой кислоты и составлял 190 ± 40 нм.

Кинетическая стабильность липосом исследовалась методом определения пропускания монохромного излучения с помощью прибора Multiscan MS20. На рис. 2 показаны зависимости обратного светорассеяния от высоты образца в зависимости от концентрации стеариновой кислоты. На основании профилей обратного рассеяния, было показано, что все системы были устойчивы к седиментации на протяжении 30 сут.



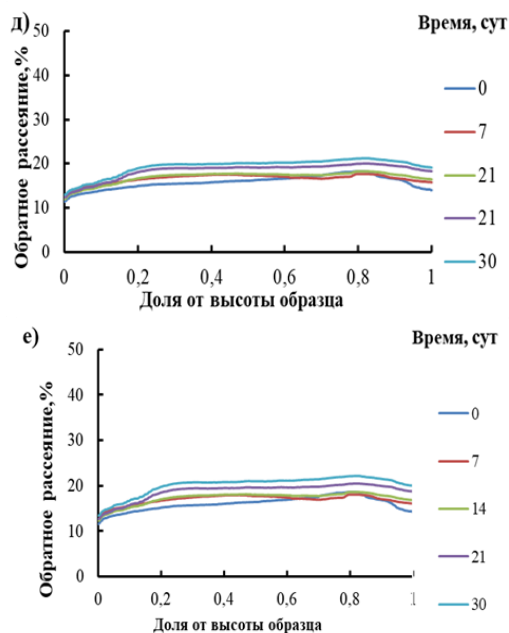


Рис. 2. Профили рассеяния света в образцах липосом со стеариновой кислотой.

Концентрация стеариновой кислоты: а) 0; б) 1; в) 2; г) 3; д) 4; е) 5 мас.%

Полученные результаты показали, что при использовании метода диспергирования липосомы с

содержанием стеариновой кислоты 1-5 мас.% имеют более узкое распределение по размерам, по сравнению с липосомами без стеариновой кислоты. Все образцы были устойчивы к седиментации на протяжении более 30 сут, что делает их перспективными для дальнейшего исследования загрузки лекарственных веществ.

Список литературы:

1. Bangham A.D. et al. Lipid bilayers and their use in biological systems // *Journal of Molecular Biology*. – 1965. – V. 13. – pp. 238–252.
2. Eugster R. et al. Liposomes: Bridging the gap from lab to pharmaceuticals // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. – 2024. – V. 75. – pp. 101875.
3. Koroleva M. Multicompartment colloid systems with lipid and polymer membranes for biomedical applications // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2023. – V. 25. – pp. 21836–21859.
4. Huang R. et al. Fatty acids-modified liposomes for encapsulation of bioactive peptides: Fabrication, characterization, storage stability and in vitro release // *Food Chemistry*. – 2024. – V. 440. – pp. 138139.
5. Andra V.V.S.N.L. et al. A comprehensive review on novel liposomal methodologies, commercial formulations, clinical trials and patents // *BioNanoScience*. – 2022. – V. 12. – No. 1. – pp. 274–291.

УДК 544.77

Сафронова М.А., Шулаев С.В., Грошева В.Д., Мурашова Н.М.

Противогрибковая активность жидких кристаллов лецитина с наночастицами оксида меди (II)

Сафронова Мария Александровна - студент 2 курса магистратуры кафедры наноматериалов и нанотехнологии; e-mail: msaf_18@mail.ru

Шулаев Сергей Валерьевич - ведущий программист кафедры промышленной экологии

Грошева Вероника Дмитриевна – к.т.н., доцент кафедры биотехнологии

Мурашова Наталья Михайловна - д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул.

Героев Панфиловцев, д. 20

*Исследована противогрибковая активность образцов жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – эфирное масло чайного дерева - вода, содержащих раствор CuSO_4 , наночастицы CuO и антибиотик цефотаксим, на культурах грибов: *Saccharomycopsis fibuligera* и *Fusarium solani*. Установлено, что для *Saccharomycopsis fibuligera* приготовленные составы жидких кристаллов оказались неэффективными, а для *Fusarium solani* можно наблюдать чувствительность микроорганизмов к образцу жидких кристаллов, содержащих 0,3 мас.% цефотаксима + 0,3 мас.% наночастиц CuO + 0,08 М раствор CuSO_4 .*

Ключевые слова: ламеллярные жидкие кристаллы, наночастицы оксида меди (II), цефотаксим, лецитин

Antifungal activity of liquid crystals lecithin with copper (II) oxide nanoparticles

Safronova M.A., Shulaev S.V., Murashova N.M.

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Antifungal activity of liquid crystal samples in the system lecithin - avocado oil - tea tree essential oil - water containing CuSO_4 solution, CuO nanoparticles and antibiotic cefotaxime was studied on fungi cultures: *Saccharomycopsis fibuligera* and *Fusarium solani*. It was found that for *Saccharomycopsis fibuligera* the prepared liquid crystal compositions were ineffective, while for *Fusarium solani* it was possible to observe the sensitivity of microorganisms to the liquid crystal sample containing 0.3 wt.% cefotaxime + 0.3 wt.% nanoparticles CuO + 0.08 M CuSO_4 solution.*

Keywords: lamellar liquid crystals, copper (II) oxide nanoparticles, cefotaxime, lecithin

В настоящее время активно исследуются различные наноструктурные системы для целенаправленной доставки лекарственных веществ [1]. Среди них выделяют самоорганизующиеся структуры, такие как мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы. Лиотропные жидкие кристаллы на основе липидов представляют особый интерес благодаря своей высокой степени организации и термодинамической стабильности, а также способности включать как твёрдые частицы, так и гидрофильные и липофильные компоненты. Лецитин, являющийся природным поверхностно-активным веществом, представляет собой ключевой липидный элемент клеточных мембран. Жидкокристаллические носители на основе лецитина, состоящие из смеси масел и воды, способны включать твёрдые частицы. Высокая вязкость таких жидких кристаллов способствует предотвращению осаждения твёрдых частиц [2].

Цефотаксим – нетоксичный водорастворимый антибиотик третьего поколения из группы бета-лактамовых цефалоспоринов, который широко используется для терапии пневмонии, вызванной грамположительными бактериями. Антибактериальная активность цефотаксима обусловлена его ингибирующим действием на синтез клеточной стенки бактерий. Однако с течением времени было выявлено, что некоторые бактерии вырабатывают устойчивость к антибиотикам, включая цефотаксим, путём выработки фермента β -лактамазы, который поражает β -лактамовое кольцо антибиотиков. Антибиотики в комбинации с

наночастицами оксидов металлов считаются одними из лучших возможных вариантов решения этой проблемы [3].

Наночастицы действуют как антибиотики с широким спектром действия и представляют собой оптимальную альтернативу, поскольку для формирования устойчивости к ним требуется наличие нескольких мутаций одновременно, что менее вероятно. Это позволяет преодолеть проблему устойчивости к антибиотикам, связанную с их длительным использованием. Кроме того, различия в механизмах действия наночастиц и антибиотиков усиливают их эффективность в борьбе с устойчивыми штаммами. Перспективы применения наноразмерного оксида меди (II) в области биомедицины определяются его антимикробным и противогрибковым воздействием. Наночастицы оксида меди (CuO) характеризуются низким уровнем токсичности, а также высокой химической и термической устойчивостью, что позволяет им эффективно действовать против различных видов бактерий и грибов [4].

Целью работы является создание противогрибкового средства на основе ламеллярных жидких кристаллов в системе лецитин – смесь масел – вода, содержащих раствор CuSO_4 , наночастицы CuO и антибиотик цефотаксим.

В работе были использованы наночастицы оксида меди (II) размером 92 ± 3 нм сферической формы, полученные методом электрического взрыва медного проводника в атмосфере воздуха (ООО «Передовые порошковые технологии», Россия). Цефотаксим был

приобретён у «Биохимик АО» (Россия), сульфат меди (II) был квалификации «ч». Для получения жидких кристаллов использовали соевый лецитин «Мослецитин», содержание фосфолипидов не менее 97 мас. %, в том числе 22 мас. % лецитина («Витапром», Россия).

Были получены образцы следующего состава (мас.%): лецитин – 57,7; масло авокадо – 8,2; эфирное

масло чайного дерева – 4,1; дисперсия наночастиц CuO/водный раствор CuSO_4 , цефотаксима и наночастиц CuO в воде – 30,0. В качестве контрольного образца выступала противогрибковая мазь – клотримазол. Состав образцов был выбран на основе предыдущих исследований (Таблица 1) [2].

Таблица 1. Составы приготовленных образцов

Компонент	0,1 мас.% нч CuO	0,3 мас.% нч CuO	0,3 мас.% цефотаксима + 0,3 мас.% нч CuO + 0,08M p-p CuSO_4
Фосфолипидный концентрат, мас.%	57,7	57,7	57,7
Масло авокадо, мас.%	8,2	8,2	8,2
Масло чайного дерева, мас.%	4,1	4,1	4,1
Вода, мас.%	29,9	29,7	28,46
Цефотаксим, мас.%	0	0	0,3
Частицы оксида меди, мас.%	0,1	0,3	0,3
0,08M p-p CuSO_4 , мас.%	0	0	0,94

Методом поляризационной микроскопии было установлено наличие ламеллярной структуры у всех

приготовленных образцов, которая представлена на рис.1.

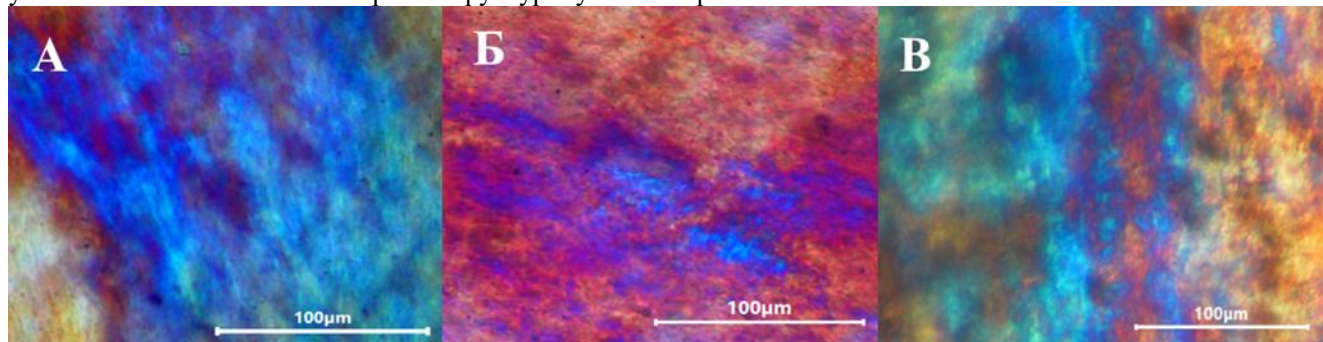


Рис.1. Микрофотографии жидкокристаллических образцов, содержащих: А – 0,1 мас.% нч CuO; Б – 0,3 мас.% нч CuO; В – 0,3 мас.% цефотаксима + 0,3 мас.% нч CuO + 0,08 M раствор CuSO_4

Для получения образцов жидких кристаллов в одну ёмкость вносили половину от расчётного количества лецитина и нужное количество воды или водной дисперсии наночастиц и механически перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Навески наночастиц вводились в воду с добавлением 0,1 мас.% лецитина, который использовался для предотвращения агрегации частиц. Смесь подвергали воздействию ультразвука с помощью ультразвукового диспергатора УЗД1-0,1/22 в течение 3 минут. Затем добавляли необходимую навеску лецитина и перемешивали при комнатной температуре 60 минут. Во вторую ёмкость вносили половину от расчётного количества лецитина, добавляли нужное количество масла авокадо и эфирного масла чайного дерева и механически перемешивали 3 часа при температуре 37 °C в закрытом сосуде. Затем содержимое обеих ёмкостей соединяли и механически перемешивали до получения однородной системы в течение нескольких минут. Для равномерного распределения наночастиц оксида меди готовые образцы жидких кристаллов подвергались дополнительному перемешиванию

верхнеприводной мешалкой IKA EUROSTAR 60 digital в течение 30 минут при 1200 об/мин.

Изучение противогрибковой активности было проведено на кафедре биотехнологии РХТУ при участии к.т.н., доцента кафедры биотехнологии Грошевой В.Д. Исследование противогрибковой активности осуществляли на следующих культурах грибов: *Saccharomycopsis fibuligera* и *Fusarium solani*.

Saccharomycopsis fibuligera представляет собой разновидность диморфных дрожжей. *S. fibuligera* является обычным видом в различных заквасках ферментированных пищевых продуктов. Ферментация с их использованием повышает качество ферментированных продуктов. *Fusarium solani* — широко распространенный гриб, встречающийся в различных местах обитания, таких как почва и растительные остатки. Грибы рода *Fusarium* широко распространены в сельскохозяйственных почвах. Заболевание сельскохозяйственных культур проявляется через различные симптомы, наиболее заметными из которых являются увядание, пожелтение листьев и общая задержка роста [5, 6].

Для изучения противогрибковой активности образцов использовался метод диффузии в агаре, который основан на способности активных веществ распространяться в агаре, предварительно засаженном культурами микроорганизмов. Культуры микроорганизмов были выращены при комнатной температуре: *Saccharomycopsis fibuligera* на сусло-агаре, а *Fusarium solani* – на LB-среде (Luria-Bertani). В чашки Петри, расположенные на горизонтальной поверхности, добавляли незаражённый агар. После его застывания на поверхность помещали стальные цилиндры и накрывали вторым слоем агара с микроорганизмами. После застывания цилиндры

аккуратно извлекались стерильным пинцетом, и в образовавшиеся отверстия помещали исследуемые образцы. Затем посе́вы помещали в термостат при температуре 30-37°C на 24 часа.

Результаты определения противогрибкового действия жидких кристаллов представлены на рис. 2. Установлено, что для *Saccharomycopsis fibuligera* приготовленные составы жидких кристаллов оказались неэффективными, а для *Fusarium solani* можно наблюдать чувствительность микроорганизмов к образцу жидких кристаллов, содержащих 0,3 мас.% цефотаксима + 0,3 мас.% нч CuO + 0,08 М раствор CuSO₄.

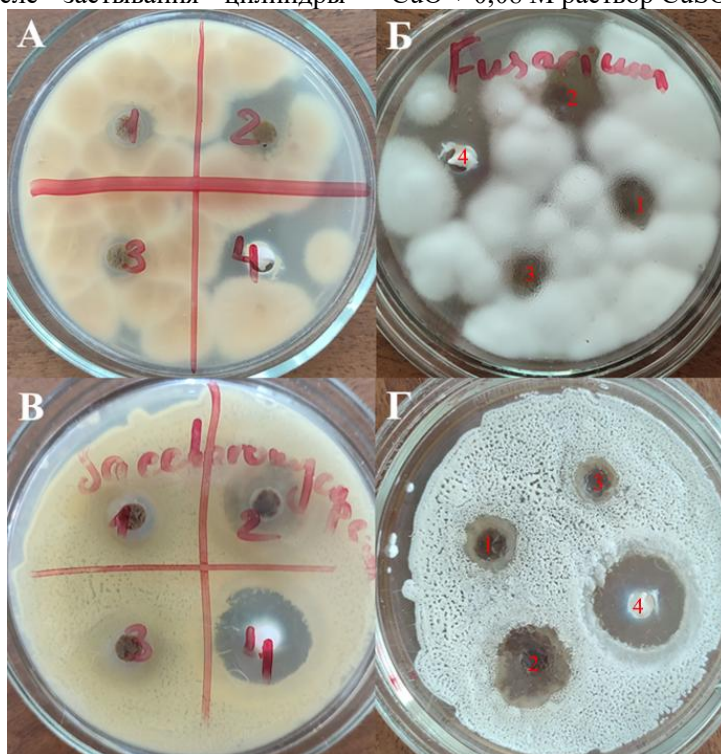


Рис. 2. Противогрибковая активность образцов жидких кристаллов. А, Б - *Fusarium solani*; В, Г - *Saccharomycopsis fibuligera* (А, В – вид снизу; Б, Г – вид сверху); 1- жидкие кристаллы с 0,1 мас.% нч CuO; 2 – жидкие кристаллы с 0,3 мас.% цефотаксима + 0,3 мас.% нч CuO + 0,08 М раствор CuSO₄; 3 - жидкие кристаллы с 0,3 мас.% нч CuO; 4 - клотримазол

Полученные результаты помогут при разработке медицинских средств для лечения грибковых заболеваний кожи и фунгицидных средств для защиты сельскохозяйственных культур на основе наноструктурированных носителей.

Список литературы

1. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Динамика научных публикаций по применению наночастиц и наноструктур для адресной доставки лекарственных веществ // Наноиндустрия. – 2019. – Т.12. – № 1 (87). – С. 24-38.
2. Мурашова Н. М., Королева Е. А., Токарева Т. С., Шулаев С. В. Влияние состава жидкокристаллических композиций лецитин – растительное масло – эфирное масло – вода на их вязкость // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2023. – Т. 23. – № 1. – С. 5–15.
3. Singh A., Dasauni K., Nailwal T., Nenavathu B. P. TeO₂ deposited ZnO nanotubes combined with cefotaxime as a nanoantibiotic against *Klebsiella pneumonia* // Materials Today: Proceedings. – 2022. – Vol. 67. – № 3. – P. 451-455.
4. Mir S. A., Shrotriya V., Al-Muhimeed T. I., Hossain A., Zaman B. Metal and metal oxide nanostructures applied as alternatives of antibiotics // Inorganic Chemistry Communications. – 2023. – Vol. 150. – P. 110503.
5. Tang N., Xing X., Suo B., Li H., Gou Q., Xu T., Ai Z., Yang Y. Multi-omics analysis reveals the mechanism underlying the dimorphic formation of *Saccharomycopsis fibuligera* during dough fermentation // Food Bioscience. – 2024. – Vol. 57. – P. 103490.
6. Abdelaziz A. M., Mohamed A. S., Attia M. S. Protective role of *Claroideoglossum etunicatum* and *Trichoderma harzianum* to improve growth and physiological immune responses of *Olea europaea* tolerance against *Fusarium solani* // Physiological and Molecular Plant Pathology. – 2025. – Vol. 136. – P.102593.

УДК 544.77

Стещенко А.А., Мамошин О.А., Коробейников М.В., Мурашова Н.М.

Разработка программного обеспечения для измерения шероховатости по интерферограммам при изучении микроэмульсионного полирования металлов

Стещенко Арсений Андреевич – аспирант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; steshenko.arsenii@gmail.com.

Мамошин Олег Анатольевич – магистрант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Коробейников Матвей Валентинович – бакалавр 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Мурашова Наталья Михайловна – доктор химических наук, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Была разработана программа для определения шероховатости поверхности по интерферограммам, полученным с помощью микроинтерферометра МИИ-4 в соответствии с ГОСТ Р 71448—2024. Полученная программа была проверена на двух контрольных образцах в сравнении с данными, полученными с помощью оптического профилометра SuperView W1.

Ключевые слова: обратная микроэмульсия, додецилсульфат натрия, наноструктурированная среда, химическое полирование, полирование стали.

Software development for measuring roughness by interferograms in the study of microemulsion polishing of metals

Steshenko A.A.¹, Korobeinikov M.V.¹, Murashova N.M.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

A program was developed for surface roughness determination using interferograms obtained via the MII-4 microinterferometer in accordance to GOST 2789-73. The resulting program was tested on two control samples in comparison with data obtained using the SuperView W1 optical profilometer.

Key words: reverse microemulsion, sodium dodecyl sulfate, nanostructured medium, chemical polishing, steel polishing.

Микроэмульсии представляют собой термодинамически стабильные изотропные системы, состоящие из двух несмешивающихся фаз (как правило, неполярной органической жидкости и воды), стабилизированные молекулами поверхностно-активных веществ (ПАВ). Микроэмульсии демонстрируют значительный потенциал для применения в химической технологии благодаря возможности солюбилизировать гидрофильные и гидрофобные соединения, высокой межфазной поверхности раздела «масло-вода» и простоте получения [1]. Одним из возможных применений микроэмульсий является микроэмульсионное травление металлов, которое является разновидностью химического травления. Под травлением понимают изменение шероховатости поверхности посредством контролируемого растворения тонкого поверхностного слоя материала с заготовки [2]. Частным случаем травления является полирование, основной особенностью которого является уменьшение шероховатости поверхности по сравнению с изначальными значениями до обработки. Химическое полирование используется при подготовке металлических изделий для анализа их поверхности, для достижения определённых оптических свойств, для снятия напряжения в металле [3].

Микроэмульсионное полирование обладает рядом преимуществ перед другими методами полирования. Обработка деталей не требует сложного оборудования и больших затрат энергии по сравнению с электрохимическим методом. Имеется

возможность обработки деталей со сложным профилем поверхности, а сам процесс имеет небольшую продолжительность по сравнению с механическим методом. В отличие от обычного химического метода полирование происходит равномерно по всей поверхности и уменьшается коррозионное воздействие на аппаратуру в процессе. На качество полирования положительно влияет образование вязкого диффузионного слоя рядом с поверхностью металла, который способствует растворению выступов на поверхности и затрудняет доступ реагента к углублениям [4]. Благодаря использованию обратных микроэмульсий возможно добиться образования диффузионного слоя, а также снизить суммарную концентрацию реагента в полирующей жидкости. Ранее на примере алюминия была показана возможность применения обратных микроэмульсий, содержащих минеральные кислоты, для химического полирования металлов [5].

Значения параметров оценки шероховатости, таких как средняя шероховатость (R_a) и шероховатости по 10 наибольшим высотам профиля (R_z), в значительной степени зависят от условий обработки экспериментальных данных. Примером таких факторов, влияющих на получаемые значения, являются выбор длины базовой линии, степень полинома для учёта кривизны поверхности, количество выборочных данных и как следствие расчёт погрешности измерения. Решение о выборе данных факторов часто ограничивается физическими возможностями оборудования измерения.

Для соответствия ГОСТ Р 71448—2024 [6] была доработана программа для обработки интерферограмм и переписана с языка программирования Wolfram на Python. Более высокая скорость обчёта данных и наличие интерфейса позволили значительно увеличить скорость работы и как следствие увеличить возможный размер выборки измерений. Благодаря возможности последовательно склеивать фотографии стало возможным задать любую длину базовой линии, в том числе большую, чем максимальная обозреваемая область микроинтерферометра МИИ-4 (175 мкм). Это позволит использовать базовую длину 250 мкм по ГОСТу, где раньше в следствие ограничений старой программы использовалась базовая линия 80 мкм.

Новая программа была опробована на двух марках нержавеющей стали: прокатной стальной ленте марки 08X18H10 толщиной 50 мкм и листовой

стали AISI 304 толщиной 100 мкм, которая является иностранным аналогом российского стандарта 08X18H10. Интерферограммы поверхности получали с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4, полученные изображения обрабатывались по ГОСТ Р 71448—2024 с помощью программы, написанной на языке программирования Python. В качестве альтернативного метода измерения использовался оптический профилометр SuperView W1, данные обрабатывались с помощью прилагающейся к прибору программы XtremeVision Pro 1.2 по международному стандарту ISO 4287:1997. В обоих случаях использовалась длина базовой линии 250 мкм. Изображения поверхности использованных образцов стали, полученные с помощью оптического профилометра приведены на рис. 1 и 2. Результаты определения шероховатости с помощью двух разных измерительных приборов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение шероховатости стали при использовании различных измерительных приборов

	Прокатная сталь 08X18H10 (50 мкм)		Листовая сталь AISI 304 (100 мкм)	
	Ra, нм	Rz, нм	Ra, нм	Rz, нм
Оптический профилометр	110	757	283	1700
Интерферометр Линника	108 ± 10	707 ± 64	201 ± 19	1216 ± 107

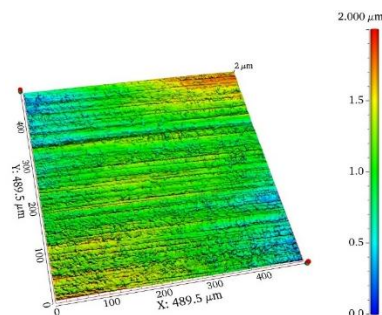


Рис. 1 Изображение поверхности стали 08X18H10.

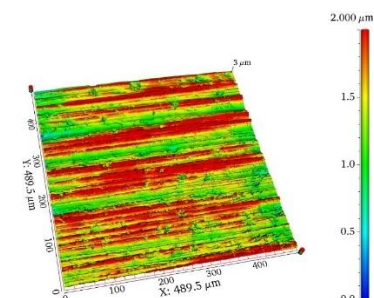


Рис. 2. Изображение поверхности стали AISI 304.

Полученные данные шероховатости для обоих методов сопоставимы, что позволяет в дальнейшем использовать программу на Python для изучения шероховатости поверхности при микроэмulsionном

полировании металлов. С помощью разработанной программы были проведены исследования изменения шероховатости поверхности рассмотренных образцов нержавеющей стали в ходе химического полирования с помощью обратной микроэмulsionии.

Для получения микроэмulsionии использовались додецилсульфат натрия (ч.), бутанол-1 (ч.), керосин авиационный ТС-1 (ТУ 2319-004-71371272-2006) и азотная кислота (65%, чда). Бидистиллированная вода была получена стандартным методом. Получение микроэмulsionий проводилось при 25°C и перемешивании со скоростью 700 об/мин до полного растворения додецилсульфата натрия в течение 15-30 минут. Для оценки шероховатости использовались среднее арифметическое отклонение профиля Ra и 10 наибольших высот отклонения профиля Rz. Перед измерением поверхность очищалась от компонентов микроэмulsionии последовательным промыванием в ацетоне, водном растворе соды с концентрацией 20 г/л и кипящей воде по 10 минут на каждом этапе. Обработка образцов в микроэмulsionии проводилась при 60°C и 70 об/мин, концентрация азотной кислоты в водной фазе составляла 0,3 моль/л. Образец закреплялся в бюксе с микроэмulsionией на нитке через специальные прорези в образце. Результаты измерения шероховатости показаны в таблице 2.

Таблица 2. Изменение шероховатости стали в ходе микроэмulsionного полирования

Время обработки	Прокатная сталь 08X18H10 (50 мкм)		Листовая сталь AISI 304 (100 мкм)	
	Ra, нм	Rz, нм	Ra, нм	Rz, нм
До обработки	108 ± 10	707 ± 64	201 ± 19	1216 ± 107
5 минут	111 ± 8	703 ± 54	223 ± 19	1308 ± 128
10 минут	99 ± 8	668 ± 57	225 ± 21	1260 ± 119
15 минут	97 ± 7	610 ± 40	236 ± 31	1391 ± 141
20 минут	104 ± 8	697 ± 58	256 ± 29	1495 ± 139
25 минут	97 ± 8	625 ± 54	229 ± 21	1312 ± 101
30 минут	106 ± 7	658 ± 51	260 ± 21	1513 ± 94

Как видно из представленных результатов, наблюдаются разнонаправленные изменения шероховатости обоих исследованных образцов в ходе их обработки обратной микроэмульсией, содержащей в водной фазе раствор азотной кислоты с концентрацией 0,3 моль/л. Для образца прокатной стали 08X18H10 с начальной средней шероховатостью порядка 100 нм наблюдается тенденция к снижению величин Ra и Rz, а для образца листовой стали AISI 304 с начальной средней шероховатостью порядка 200 нм – тенденция к росту Ra и Rz. Минимальные значения Ra и Rz для прокатной стали с начальной средней шероховатостью порядка 100 нм наблюдаются при времени обработки 15 минут, при этом разница величины Ra по отношению к ее начальному значению лишь незначительно превышает погрешность измерения, а для Rz разница выражена более существенно. Для листовой стали после 30 минут обработки наблюдается рост значений Ra на 29 % и Rz на 24 %, что существенно выше погрешности измерения.

Таким образом, образцы стали с разной начальной шероховатостью демонстрируют различное изменение шероховатости при обработке микроэмульсией одинакового состава в одинаковых условиях. В дальнейшем необходим подбор условий обработки и состава микроэмульсии для образцов стали с различной начальной шероховатостью, чтобы получить требуемый результат – заметное (на десятки %) снижение шероховатости (полирование) или контролируемое растворение слоя металла при незначительном изменении шероховатости

(травление). Разработанное программное обеспечение для обработки изображений, полученных с помощью микроинтерферометра Линника, позволит быстро и качественно обрабатывать результаты многочисленных планируемых экспериментов и решать поставленные задачи.

Список литературы

1. Мурашова Н.М., Купцова М.Ю. Мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы как перспективные функциональные наноматериалы для химической технологии // Химическая промышленность сегодня. 2019. №6. с. 64-69.
2. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления: Справочник: Пер. с нем. – Металлургия, 1988.
3. Буркин С. П., Шимов Г. В., Андрюкова Е. А. Остаточные напряжения в металлопродукции, Екатеринбург: Изд. Урал. ун-та. – 2015.
4. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: теория и практика. Влияние на свойства металлов. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1987. 232 с.
5. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Субчева Е.Н., Краснова О.Г., Юртов Е.В. Химическое полирование алюминия с помощью обратных микроэмульсий, содержащих кислоту // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т.56. №3. с.309-316.
6. ГОСТ Р 71448—2024. Шероховатость поверхности. Параметры и типы направлений неровностей поверхности: Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 сентября 2024 г. № 1212-ст.

УДК 544.773.32

Суркова А.М., Широких А.Д., Королева М.Ю.

Агрегативная и седиментационная устойчивость наноэмульсий с облепиховым маслом и гиалуроновой кислотой

Суркова Анастасия Михайловна – студент группы Ф-44 кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Менделеева; nasya_surkova_00@mail.ru.

Широких Анастасия Дмитриевна – ассистент кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе получены наноэмульсии с облепиховым маслом и гиалуроновой кислотой, стабилизированные Tween 60 и Span 60, методом температурной инверсии фаз. Изучено влияние концентрации гиалуроновой кислоты на средние размеры капель дисперсной фазы, на агрегативную и седиментационную устойчивость наноэмульсий. Показано, что с увеличением концентрации гиалуроновой кислоты размер мелких капель практически не изменялся, но происходило увеличение размеров более крупных капель или агрегатов и их объемной доли.

Ключевые слова: наноэмульсии, гиалуроновая кислота, агрегативная устойчивость, седиментационная устойчивость.

Aggregation and sedimentation stability of nanoemulsions with sea buckthorn oil and hyaluronic acid

Surkova A.M., Shirokikh A.D., Koroleva M.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

In this work, nanoemulsions of sea buckthorn oil and hyaluronic acid stabilized with Tween 60 and Span 60 were prepared by the temperature phase inversion method. The effect of hyaluronic acid on the average sizes of oil droplets and nanoemulsion aggregation and sedimentation stability was studied. An increase in the concentration of hyaluronic acid was observed to result in negligible changes in the size of small droplets. However, an increase was noted in the size of larger droplets or droplet aggregates, along with an increase in their volume fraction.

Keywords: nanoemulsions, hyaluronic acid, aggregative stability, sedimentation stability.

Введение

Наноэмульсии (НЭ) – это термодинамически неустойчивые коллоидные системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых диспергирована в другой в виде капель диаметром до 100 нм [1]. НЭ могут быть используют в фармацевтике и косметической промышленности для повышения биодоступности биологически активных веществ (БАВ). Кроме того, инкорпорирование БАВ в капли дисперсной фазы НЭ может обеспечивать их защиту от окислительных процессов и гидролиза, что способствует увеличению стабильности и срока хранения получаемых систем [2-4]. Однако для обеспечения агрегативной и седиментационной устойчивости НЭ необходимо исследование влияния компонентов дисперсной фазы, дисперсионной среды и поверхностно-активных веществ (ПАВ), и их концентрации на физико-химические свойства дисперсий. Вещества, входящие в состав НЭ, при этом должны быть биосовместимыми и биоразлагаемыми.

Так, НЭ с облепиховым маслом представляют интерес качестве биологически активных систем для наружного нанесения – на кожу, слизистые и пр. Благодаря присутствию в составе облепихового масла каротиноидов, токоферолов, фитостеринов и полиненасыщенных жирных кислот оно обладает антиоксидантным, противовоспалительным и регенерирующим действием. Включение гиалуроновой кислоты (ГК) в состав НЭ с

облепиховым маслом усиливает регенерирующее действие НЭ за счет интенсивного увлажнения.

Целью работы стало исследование влияния концентрации ГК на агрегативную и седиментационную устойчивость НЭ с облепиховым маслом.

Экспериментальная часть

НЭ получали методом температурной инверсии фаз. Дисперсная фаза состояла из облепихового масла. В качестве ПАВ использовали 12,5 мас.% смеси Span 60 и Tween 60 в мольном соотношении 1:0,76. Дисперсионной средой выступал физиологический раствор (0,9 мас.% NaCl).

В полученную НЭ добавляли ГК с молекулярной массой 1000 кДа до концентрации 0,25-0,50 мас.% от объема НЭ и перемешивали на магнитной мешалке в течение 12 ч.

Размер капель дисперсной фазы в НЭ определяли методом динамического светорассеяния с использованием Zetasizer Nano ZS (Malvern). Для исследования седиментационной устойчивости НЭ использовали анализ светопропускания и обратного светорассеяния монохромного излучения—Multiscan MS 20 (DataPhysics).

Полученные НЭ с облепиховым маслом и ГК имели бимодальное распределение капель по размерам (Рис. 1).

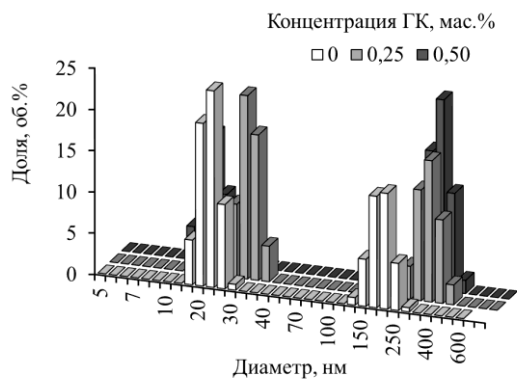


Рис.1. Распределения по размерам капель дисперсной фазы в НЭ с облепиховым маслом, содержащих ГК с концентрацией от 0 до 0,5 мас.%

Средний диаметр капель дисперсной фазы в НЭ с облепиховым маслом без ГК составлял 30 ± 4 нм. Размер крупных капель и агрегатов не превышал 330 ± 40 нм, а их объемная доля была не более 13 об.%. При включении ГК с концентрацией 0,25 мас.% в состав таких НЭ средний размер капель практически не изменялся – 32 ± 4 нм, однако происходило смещение максимума пика, соответствующего крупным включениям, до 377 ± 30 нм, их объемная доля составляла 15 об.%. При увеличении концентрации ГК до 0,5 мас.% происходило увеличение объемной доли крупных капель. При этом их размер оставался практически неизменным и составлял 370 ± 30 нм.

Дисперсии с облепиховым маслом, как с ГК, так и без нее сохраняли агрегативную устойчивость более 30 сут. Средний диаметр капель дисперсной фазы изменялся в пределах погрешности измерений.

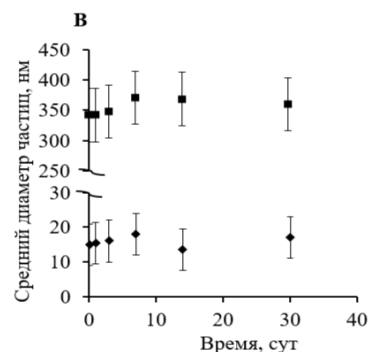
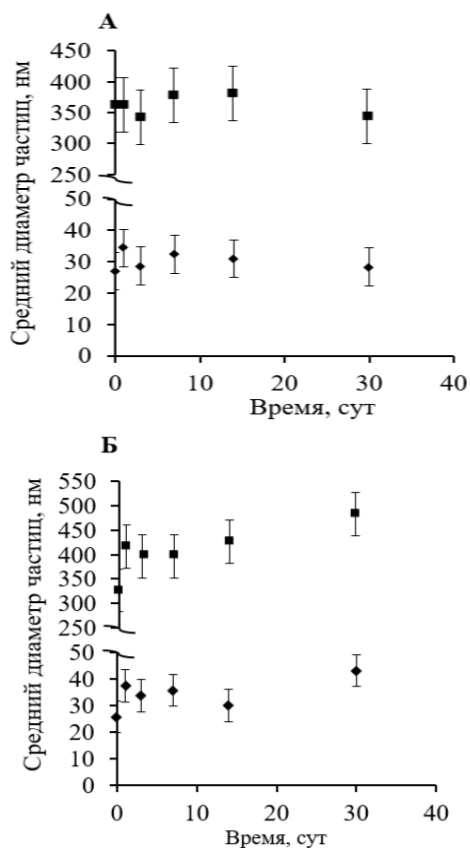


Рис.2. Изменение диаметра капель дисперсной фазы в НЭ с облепиховым маслом, содержащих и ГК с концентрацией: А) 0, Б) 0,25, В) 0,50 мас.% с течением времени

На кривых распределения обратного рассеяния света по высоте столба НЭ с облепиховым маслом и ГК не наблюдалось заметных изменений с течением времени (Рис. 3). Это свидетельствовало о том, что НЭ оставались седиментационно устойчивыми более 30 сут, а также подтверждало их агрегативную устойчивость.

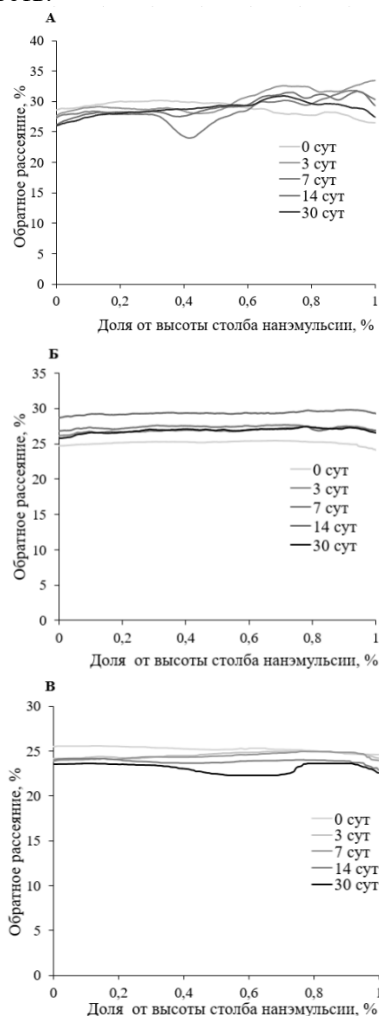


Рис. 3. Распределения интенсивности обратного рассеянного света по высоте столба НЭ с облепиховым маслом, содержащих и ГК с концентрацией А) 0 Б) 0,25 В) 0,50 мас.% с течением времени

Заключение

Размер капель дисперсной фазы в НЭ с облепиховым маслом составлял 30 ± 4 и 330 ± 40 нм. Включение ГК в состав НЭ приводит к увеличению размеров только крупных капель или агрегатов до 370-377 нм и росту их объемной доли. При этом дисперсии оставались агрегативно и седиментационно устойчивы более 30 сут.

Список литературы

1. Горелков О.П., Широких А.Д., Королёва М.Ю. Влияние стеарата иттрия на стабильность наноэмульсий с углеводородным маслом // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – №9 (258). – С. 116-118.
2. Shirokikh A.D. Guruleva Y.A., Marinets E.A., Koroleva M.Y. Lipid nanoparticles for lutein encapsulation and delivery // Colloid J. – 2023. – V. 85(5). – P. 817-826.

3. Широких А.Д., Лебедева А.Н., Караськов А.С., Королёва М.Ю. Влияние состава липидных наночастиц на биодоступность астаксантина // VI Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (IC ССРСМ): тезисы докладов. – 2023. – С. 87-87.

4. Широких А.Д., Замятина Е.А., Аникина В.А., Мищенко Е.В., Королева М.Ю., Попова Н.Р. Исследование биодоступности новых наноэмульсий модифицированных куркумином и наночастицами диоксида церия // Сборник научных трудов VII Съезда биофизиков России. – 2023. – С. 184-185.

5. Гурулева Ю.И., Маринец Е.А., Широких А.Д., Королёва М.Ю. Агрегативная устойчивость наноразмерных липидных систем с углеводородным маслом и стеариновой кислотой // Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации. – 2023. – С. 54-54.

УДК 546.774'221

Шевердина К.М., Головешкин А.С., Голубь А.С.

Влияние полиморфного состава дисульфида молибдена на фототермические свойства его композитных соединений с 2D-наноразмерными аква(гидроксо)комплексами кобальта

Шевердина Кристина Максимовна – бакалавр 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; sheverdinak@list.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Головешкин Александр Сергеевич – к.х.н., с.н.с. лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН;

Голубь Александр Семенович – к.х.н., с.н.с. лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,

Россия, Москва, 119334, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

В статье рассмотрены подходы к получению композитных соединений дисульфида молибдена разного полиморфного состава с аква(гидроксо)комплексами кобальта методом самосборки. Изучение фототермических свойств таких композитных соединений показало их высокую фототермическую активность в ближнем инфракрасном диапазоне.

Ключевые слова: дисульфид молибдена, гидроксид кобальта, фототермические свойства, нанокompозитные соединения

Influence of the polymorphic composition of molybdenum disulfide on the photothermal properties of its composite compounds with 2D-nanoscale aqua(hydroxo)complexes of cobalt

Sheverdina K.M.^{1,2}, Goloveshkin A.S.², Golub A.S.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation

The article presents approaches to the production of composite compounds of molybdenum disulfide with various polymorphic compositions with aqua(hydroxo)complexes of cobalt by self-assembly method. The study of the photothermal properties of such composite compounds has shown their high photothermal activity in the near infrared range.

Key words: molybdenum disulfide, cobalt hydroxide, photothermal properties, nanocomposite compounds

Введение

Дисульфид молибдена – известное слоистое соединение, широко применяющееся в различных областях, таких как наноэлектроника, трибология, катализ и др. Кроме того, этот материал представляет интерес для использования в биомедицине для фототермической терапии опухолей и бактериальных инфекций, поскольку дисульфид молибдена способен эффективно преобразовывать в тепло излучение ближнего ИК диапазона (NIR), проникающего через кожу [1-2]. Таким образом, его наночастицы, введенные в области локализации нежелательных патогенов и клеток, могут оказывать на них гипертермическое воздействие под действием соответствующего облучения.

Гидроксиды 3d-металлов (Fe, Co и др.) способны катализировать процессы генерации активных форм кислорода, которые также используются для различных видов терапии [3]. Как и MoS₂, гидроксиды 3d металлов имеют слоистый характер, их кристаллические решетки образованы слоями трехатомной толщины, связанными между собой ван-дер-ваальсовыми связями.

Двумерный характер обоих материалов позволяет конструировать ван-дер-ваальсовы гетероструктуры с чередованием монослоев дисульфида молибдена и гидроксидоподобных соединений 3d-металлов [4]. Нанокompозиты такого состава, как можно ожидать, будут способны оказывать комплексное

терапевтическое воздействие благодаря совмещению фотохимического и фототермического эффекта. Поскольку материалы этого назначения используются в виде водных суспензий, для их эффективного использования желательно, чтобы они обладали высокой дисперсностью (малым размером частиц). Кроме того, для регулирования фототермической активности композитного материала важна возможность направленно менять полиморфный состав слоев MoS₂, поскольку, как установлено ранее, метастабильный 1Т-полиморф MoS₂ обладает более высокой эффективностью фотоконверсии NIR излучения, чем устойчивый 2H-полиморф этого материала.

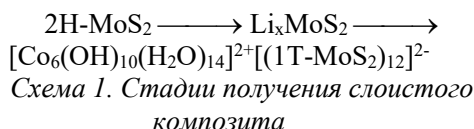
Большое значение для сравнительного анализа фототермических свойств полученных композитов имеет оценка их эффективности в фототермической конверсии (PCE). Существуют разные математические модели, описывающие конверсию света в тепло в коллоидных системах. Большая их часть основана на анализе экспериментально измеренной кинетики температурного отклика, возникающего в результате нагрева образца лазером. Для определения величины PCE в данной работе был использован метод, разработанный Д. Ропером с коллегами [5], который наиболее часто применяется в настоящее время. Данный метод предполагает анализ приведенной к линейному виду кривой охлаждения образца после фототермического нагрева, что

позволяет избежать необходимость учета эффектов температурных градиентов, возникающих при нагреве.

В данной работе мы описываем подход к получению нанодисперсных композитных соединений дисульфида молибдена с аква(гидроксо)комплексами кобальта методом самосборки в водной среде, который позволяет варьировать полиморфный состав слоев дисульфида молибдена (1Т/2Н) в композитном материале.

Экспериментальная часть

Серия соединений дисульфида молибдена с аква(гидроксо)комплексами кобальта была получена по схеме 1:



Порошкообразный природный 2Н-MoS₂ (марки ДМ-1, Скопинский завод) обрабатывали избытком 1,6 М раствора н-бутиллития в гексане (Sigma-Aldrich) в течение недели при комнатной температуре. Полученный прекурсор Li_xMoS₂ промывали гексаном, высушивали в вакууме и диспергировали в бидистиллированной воде в атмосфере аргона при ультразвуковой обработке для получения монослойной дисперсии материала. Композит [Co₆(OH)₁₀(H₂O)₁₄]²⁺[(1Т-MoS₂)₁₂]²⁻ получали из полностью литированного прекурсора (x=1). Для этого к 200 мл полученной дисперсии LiMoS₂, содержащей 0,192 г (1,2 ммоль) MoS₂, добавляли 20 мл водного раствора, содержащего 1,428 г (6,0 ммоль) CoCl₂·6H₂O (Sigma-Aldrich). После перемешивания реакционной смеси на магнитной мешалке в течение 1 ч, образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, промывали и высушивали в вакууме.

Композиты, содержащие оба полиморфа MoS₂, получали, используя частично литированные прекурсоры состава Li_{0,5}MoS₂. Для этого сначала обрабатывали соответствующим количеством н-BuLi исходный кристаллический 2Н-MoS₂ или нанодисперсный 2Н-MoS₂, предварительно полученный путем осаждения монослойной дисперсии LiMoS₂ соляной кислотой с последующей сушкой и прогревом при 150°C в течение 2 ч. Затем прекурсоры обрабатывали избытком CoCl₂, как описано выше.

Содержание Co и Mo в соединениях определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью спектрометра Спектроскан МАКС-GVM (НПО Спектрон, Россия).

Дифрактометрическое исследование соединений проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (Bruker AXS, Германия), оснащенного рентгеновской трубкой с медным анодом, никелевым фильтром и позиционно чувствительным детектором Lynx-Eye, в геометрии Брегга-Брентано. Образец наносили на плоские кюветы. Шаг съёмки 0,02° 2θ, интервал съёмки 5–65° 2θ. Уточнение

дифрактограммы осуществляли методом Ритвельда в программе Topas 5 (Bruker AXS, Германия) с учетом предпочтительного ориентирования частиц в направлении (001).

Измерение фототермической активности водных суспензий полученных композитов проводилось в кварцевой кювете при облучении лазером MDL-III-808 (CNI Optoelectronics Tech. Co., Китай) с длиной волны 808 нм и мощностью 1 Вт. Регистрация мощности излучения за образцом проводилась с помощью измерителя мощности VLP-2000 (Beijing Ranbond Tech. Co., Китай), температурный отклик фиксировался каждые 15 с с помощью инфракрасной тепловизионной камеры Hikmicro M10 (Hikmicro, Китай). Эффективность фотоконверсии определяли по методу Ропера [5] по температурно-временным кривым нагрева-охлаждения суспензий с учетом теплопотерь.

Обсуждение результатов

Согласно полученным дифрактометрическим данным, приведенным на рис. 1, синтезированные композиты имеют ярко выраженный слоистый характер, что проявляется в наличии серии 00l рефлексов, характеризующих периодичность решетки в направлении, перпендикулярном слоям. При этом, в случае полного литирования MoS₂, образуется композит, который характеризуется межслоевым расстоянием 11,2 Å, увеличенным на ~ 5 Å по сравнению с исходным 2Н-MoS₂, что согласуется с ранее опубликованными данными [6]. По данным рентгенофлуоресцентного анализа, атомное соотношение Co/Mo в таком композите составляет 0,4-0,6. На основании данных по содержанию Co, дифрактометрических данных о толщине Co-содержащих слоев и квантовохимических расчетов, была разработана структурная модель композита, отвечающая стехиометрии Co/Mo = 0,5. В ее структуре монослой полиморфа 1Т-MoS₂ чередуются с монослоями двумерных катионных аква(гидроксо)соединений кобальта. Состав такого слоистого соединения (далее композит I) соответствует формуле [Co₆(OH)₁₀(H₂O)₁₄]²⁺[(1Т-MoS₂)₁₂]²⁻ [6].

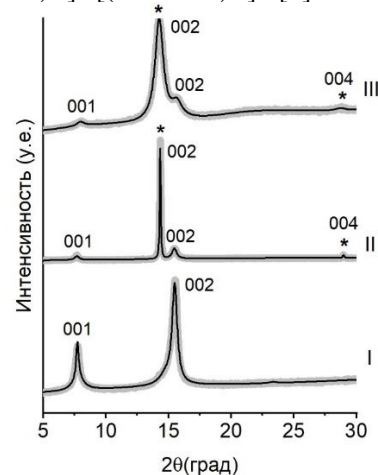


Рис. 1. Экспериментальные (серый) и расчетные (черный) дифрактограммы полученных композитных материалов. Звездочкой отмечены рефлексы фазы 2Н-MoS₂.

Оценка размера областей когерентного рассеяния (размера кристаллитов) в материалах по уширению дифракционных рефлексов была проведена в программе TOPAS. Результаты приведены в табл. 1. Эта оценка показала, что средний размер кристаллитов в направлении (001), перпендикулярном слоям (D), который может рассматриваться как “толщина” частиц, в композите **I** составляет 20 нм. Эта величина соответствует содержанию в частице ~ 18 последовательностей слоев $\text{MoS}_2\text{-Co(OH)}_x(\text{H}_2\text{O})_y$. Учитывая, что величина D для исходного кристаллического 2H-MoS₂ составляет >100 нм, можно заключить, что процесс расслаивания-сборки приводит к радикальному увеличению дисперсности материала.

Таблица 1. Размеры кристаллитов в направлении (001) в фазах, присутствующих в материалах (нм)

Материал	2H-MoS ₂	Слоистое соед.
2H-MoS ₂ крист.	>100	-
2H-MoS ₂ дисп.	10	-
I	-	20
II	>100	13
III	10	7

Для получения композитов со смешанным полиморфным составом слоев MoS₂ использовали частичное литирование прекурсора: исходного кристаллического 2H-MoS₂ (композит **II**) или дисперсного 2H-MoS₂, полученного путем расслаивания – сборки (композит **III**). Как иллюстрирует рис. 1, на дифрактограммах композитов, полученных при использовании частично литированного прекурсора, наблюдается присутствие двух фаз: слоистого соединения **I** и 2H-MoS₂. При этом дисперсность фазы 2H-MoS₂ в материалах **II** и **III** сильно различается. Так, размер D в **II** соответствует размеру исходного крупнокристаллического 2H-MoS₂ (>100 нм), тогда как в композите **III** он уменьшается до 10 нм, то есть до величины, характерной для чистого нанодисперсного 2H-MoS₂, полученного в отсутствие кобальта. Интересно отметить, что частицы слоистого Со-содержащего соединения также достигают наибольшей дисперсности (D = 7 нм) в композите, полученном из дисперсного 2H-MoS₂.

Соотношение фаз в полученных композитных материалах определено уточнением дифрактограмм методом Ритвельда. Для описания вклада фаз использовалась структура слоистого соединения **I**, предложенная нами ранее [6], а также известная кристаллическая структура 2H-MoS₂. Надо отметить, что наблюдаемое на дифрактограммах композитов доминирование семейства 00l отражений указывает на сильное текстурирование частиц образца, что может искажать результат определения фазового состава указанным методом. Для корректного учета влияния текстурирования были приготовлены калибровочные механические смеси композита **I** и 2H-MoS₂ (как исходного кристаллического, так и

дисперсного). Это позволило оптимизировать параметры уточнения дифрактограмм и повысить точность дифрактометрического определения фазового состава данных композитов. Данные о фазовом составе, полученные для композита **III**, показали, что соотношение фаз Co-MoS₂ : MoS₂ в нем составляет 38 : 62, а не 50 : 50, как можно было ожидать при 50%-ом литировании прекурсора, которое использовалось в данном случае. Это позволяет предполагать, что часть Со-содержащей структуры данного материала находится в аморфном состоянии, что может быть обусловлено неупорядоченным заполнением части межслоевых промежутков дисульфида молибдена соединениями кобальта.

Температурные кривые, полученные при облучении водных суспензий композитов лазером с длиной волны 808 нм приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2а, облучение в течение короткого времени инициирует значительное повышение температуры, в то время как при облучении кюветы с чистой воды заметного разогрева не наблюдается. При варьировании концентрации суспензии величина температурного эффекта изменяется, что может быть использовано для направленного регулирования нагрева. Кроме того, как видно из рис. 2б, температурный эффект зависит от фазового состава композита, уменьшаясь в случае замещения фазы **I**, содержащей 1T-MoS₂, на фазу 2H-MoS₂. Так, при одинаковой поглощаемой мощности лазерного облучения (0,6 Вт) максимальная температура, достигаемая после 15 мин облучения, составляет 49 °С в случае композита **I** и 42 °С в случае композита **III**.

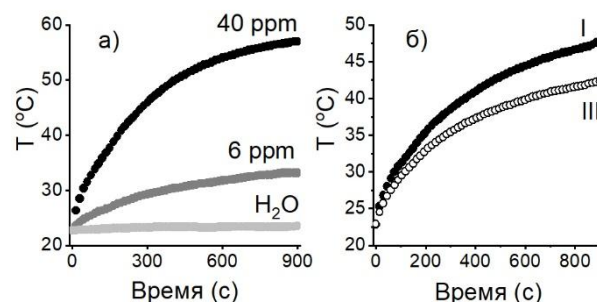


Рис. 2. Изменение температуры водных суспензий композитов при лазерном облучении мощностью 1 Вт и длине волны 808 нм в случае различных концентраций композита **I** (а) и сравнение интенсивности нагрева суспензий **I** и **III** при одинаковой поглощаемой мощности (0,6 Вт) (б).

Оценка эффективности фотоконверсии по методу Ропера проводилась согласно уравнению 1 с подстановкой в него значений переменных, определенных по уравнениям 2-4:

$$\eta = (hS (T_{\max} - T_{\text{amb}}) - Q_0) / I (1 - 10^{-A}) \quad (1)$$

$$hS = (mc + m'c') / \tau_s \quad (2)$$

$$\tau_s = -t / \ln \theta \quad (3)$$

$$\theta = (T_{\text{amb}} - T) / (T_{\text{amb}} - T_{\max}) \quad (4)$$

где h - коэффициент теплопередачи,
 S - площадь поверхности кюветы,
 $T_{\max}$ - максимальная температура образца,
 T_{amb} - температура окружающей среды,
 Q_0 - теплопотери,
 I - мощность лазерного облучения,
 A - поглощение ячейки при 808 нм,
 m и m' , c и c' - масса и теплоемкость воды и кварцевой кюветы соответственно,

t - время,

τ_s - время установления равновесия в системе,

θ - температурная движущая сила

Для определения значения τ_s регистрировали температурные кривые нагрева и охлаждения суспензии в течение 30-минутных периодов (рис. 3а) и вычисляли искомую величину по наклону линеаризованной временной зависимости отрицательного логарифма температурной движущей силы θ (рис. 3б).

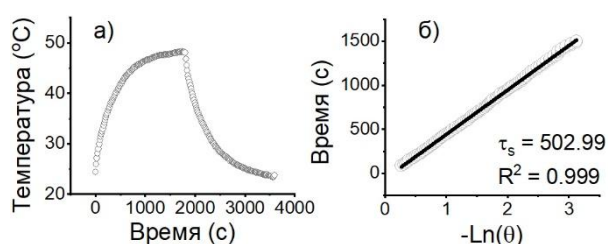


Рис. 3. (а) Изменение температуры водной суспензии композита **III** при нагреве под действием лазера и самопроизвольном остывании в течение 30-ти минутных периодов при поглощаемой мощности 0.8 Вт. (б) Определение величины τ_s по линеаризованной зависимости времени остывания от отрицательного логарифма величины θ по уравнению 3.

Результаты вычислений показывают, что величина PCE однофазного слоистого композита **I**, содержащего только 1Т полиморф MoS_2 , достаточно высока и составляет 51,8%. Эта величина сопоставима с эффективностью квантовых точек 1Т- MoS_2 (51,6% [7]). Полученные результаты также показывают, что полиморфный состав слоев MoS_2 в композите сильно влияет на их эффективность в фотоконверсии, которая пропорциональна содержанию 1Т формы MoS_2 . Так, двукратное уменьшение содержания 1Т- MoS_2 (Co- MoS_2) в композите **III** за счет замещения на 2Н- MoS_2 , приводит к падению PCE до 34,8%. Таким образом, данный образец демонстрирует эффективность, промежуточную между чистым 1Т полиморфом (~52%, как указано выше) и чистым 2Н- MoS_2 (~25 % [8]).

Заключение

Получаемые методом самосборки в водной среде композитные соединения дисульфида молибдена с

2D-наноразмерными аква(гидроксо)комплексами кобальта демонстрируют высокую эффективность преобразования излучения NIR в тепло. Регулирование фазового состава MoS_2 и концентрации композита в водной суспензии дает возможность обеспечить контролируемый фототермический нагрев материала, что особенно важно для его потенциального применения в биомедицине.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00277-24-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Список литературы

- Li H. et al. Photothermally activated multifunctional MoS_2 bactericidal nanoplatform for combined chemo/photothermal/photodynamic triple-mode therapy of bacterial and biofilm infections // Chemical Engineering Journal. 2022. Vol. 429. P. 132600.
- Mutalik C. et al. Phase-Dependent 1T/2H- MoS_2 Nanosheets for Effective Photothermal Killing of Bacteria // ACS Sustainable Chem. Eng. 2022. V. 10. P. 8949–8957.
- Zhu Q. et al. In situ synthesis of Co-doped MoS_2 nanosheet for enhanced mimicking peroxidase activity // J Mater Sci. 2022. Vol. 57, № 17. P. 8100–8112.
- Geim A.K., Grigorieva I.V. Van der Waals heterostructures // Nature. 2013. Vol. 499, № 7459. P. 419–425.
- Roper D.K., Ahn W., Hoepfner M. Microscale Heat Transfer Transduced by Surface Plasmon Resonant Gold Nanoparticles // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111, № 9. P. 3636–3641.
- Головешкин А.С. et al. Гетерослоистое нанокompозитное соединение дисульфида молибдена с гидроксидом кобальта: строение и фототермическая активность в ближнем ИК-диапазоне // ЖСХ. 2025. Vol. 66, № 7. P. 148312.
- Zhou Z. et al. Metallic 1T Phase Enabling MoS_2 Nanodots as an Efficient Agent for Photoacoustic Imaging Guided Photothermal Therapy in the Near-Infrared-II Window // Small. 2020. Vol. 16, № 43. P. 2004173.
- Ushakov I. E. et al. Molybdenum disulfide nanosheets hybridized with lysine molecules for highly efficient near-infrared photothermal energy conversion // Physica B: Condensed Matter. – 2025. – Т. 699. – С. 416812.

УДК 544.35+539.21

Янатьева А.М., Анташов В.А., Кулиева Л.Э., Королёва М.Ю.

Получение пористых нанокомпозитов с парафином для аккумулирования тепловой энергии

Янатьева Анастасия Михайловна – бакалавр 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии anastasia.yanatjeva@yandex.ru;

Анташов Владислав Андреевич – бакалавр 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Кулиева Лэйла Эльнуровна – заведующий лабораторией кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Королёва Марина Юрьевна – доктор химических наук, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе было проведено изучение физико-химических свойств пористых полимеров, состоящих из сополимера стирола и дивинилбензола. Полученные результаты показали, что наиболее предпочтительным является инкапсулирование парафина в пористый полимер с диаметром пор-пустот ~5 мкм, полученный об обратной эмульсии с долей водной фазы, 95 об. %.

Ключевые слова: пористые полимерные нанокомпозиты, парафин, теплоаккумулирующие материалы.

Production of porous nanocomposites with paraffin for thermal energy storage

Yanatjeva A.M., Antashov V.A., Kulieva L.E., Koroleva M.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The study examined the physicochemical properties of porous polymers composed of a styrene-divinylbenzene copolymer. The results showed that the encapsulation of paraffin in a porous polymer with a pore-void diameter of ~5 μm prepared from a W/O emulsion with a concentration of the aqueous phase of 95 vol. % is most preferable.

Key words: porous polymeric nanocomposites, paraffin, heat storage materials.

Введение

Большой интерес исследователей вызывает использование материалов с фазовым переходом, известных в англоязычной литературе, как Phase Change materials (PCMs), в качестве теплоаккумулирующих материалов. Эти вещества, способны—поглощать и выделять значительное количество энергии при изменении агрегатного состояния, при переходе между твердой и жидкой фазами, что позволяет использовать их для аккумулирования тепловой энергии в системах нагрева и охлаждения. Наиболее распространённым представителем этого класса материалов является парафин, обладающий рядом преимуществ, среди которых можно отметить доступность, низкую стоимость, относительно невысокие температуры плавления и затвердевания и узкий диапазон температур между ними [1]. Парафин, как и другие РСМ, склонен к растеканию при плавлении, поэтому возникает необходимость в их капсулировании [2].

Благодаря теплоизоляционным свойствам и высокой пористости, перспективной матрицей для инкапсулирования парафина является пористый сополимер стирола и дивинилбензола.

Экспериментальная часть

Образцы высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола получали методом полимеризации дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий. Доля водной фазы в исходных эмульсиях составляла 90 или 95 об.%. В качестве инициатора радикальной полимеризации использовался водорастворимый пероксодисульфат аммония в количестве 3 мас. % от массы сомономеров. Образцы полученных эмульсий выдерживали в печи

при температуре 65 °С до окончания полимеризации и последующего удаления водной фазы.

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения полученных пористых полимерных материалов. С использованием СЭМ-изображений были построены распределения пор-пустот и вторичных отверстий по размерам, представленные на рис. 2 и 3.

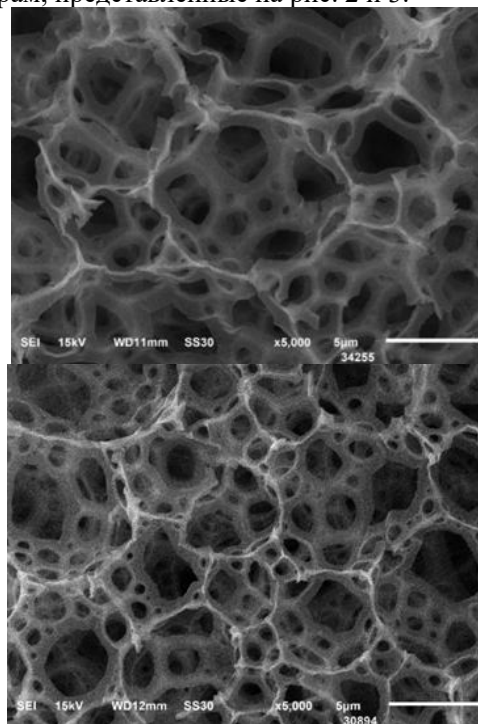


Рис. 1. Микрофотографии пористых сополимеров стирола и дивинилбензола, полученных из обратных эмульсий с долей дисперсной фазы: 90 (слева) и 95% (справа)

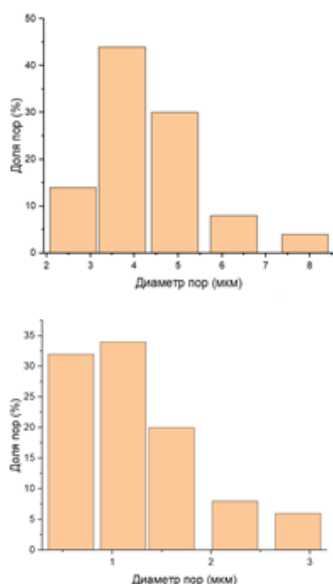


Рис. 2. Распределения пор-пустот (а) и вторичных отверстий (б) по размерам в полимерной матрице, образованной из обратной эмульсии с долей дисперсной фазы 90 об.%

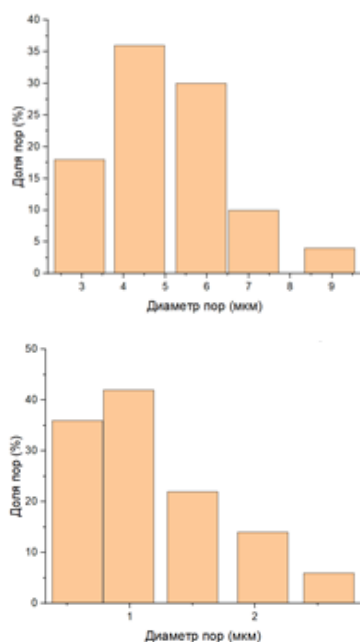


Рис. 3. Распределения пор-пустот (а) и вторичных отверстий (б) по размерам в полимерной матрице, образованной из обратной эмульсии с долей дисперсной фазы 95 об.%

Таблица 1.

Диаметры пор-пустот и вторичных отверстий в пористых полимерах, полученных из обратных эмульсий с разной долей дисперсной фазы

Доля дисперсной фазы в исходной эмульсии, об. %	Средний диаметр пор-пустот, мкм	Средний диаметр вторичных отверстий, мкм
90	$4,30 \pm 0,38$	$1,3 \pm 0,20$
95	$5,23 \pm 0,53$	$1,18 \pm 0,19$

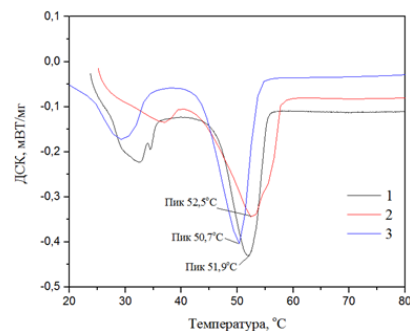


Рис. 4. Термограммы, полученные при нагревании образцов: 1 - объемный парафин; пористый полимер, заполненный парафином, полученный из обратных эмульсий с долей дисперсной фазы:
2 – 90 об.%, 3 – 95 об.%

Из табл. 1 видно, что с увеличением объемной доли дисперсной фазы в исходной эмульсии от 90% до 95% средний диаметр пор-пустот увеличивался от $4,3 \pm 0,38$ мкм до $5,23 \pm 0,53$ мкм. Средний диаметр вторичных отверстий отличался незначительно при изменении доли дисперсной фазы. Толщина полимерных стенок между порами пустотами в исследованных образцах не превышали 100 нм.

Далее поры в полученных полимерных материалах были заполнены парафином методом пропитки.—Парафин плавил и поддерживали в жидком состоянии при атмосферном давлении. Затем, образцы пористых полимеров кубической формы размером $1 \times 1 \times 1$ см³ погружали в расплавленный парафин на 5 ч для полной пропитки матрицы.

На рис. 4 представлены термограммы, полученные при плавлении парафина, инкапсулированного в полимерные матрицы, полученные из обратных эмульсий с разной долей дисперсной фазы, и объемного парафина. Исследование производили с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC8500 Perkin Elmer. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин.

Температуры плавления парафина при инкапсулировании в пористый полимер снижались, однако снижение температуры плавления не превышало 2 °С.

Таблица 2

Энтальпия фазовых переходов парафина в пористых полимерах, полученных из обратных эмульсий с различной долей дисперсной фазы, с парафином

Доля дисперсной фазы в исходной эмульсии, об. %	ΔH фазового перехода, Дж/г
90	119 ± 12
95	141 ± 14
Объемный парафин	138 ± 14

Анализ ДСК-кривых показал, что энтальпия плавления парафина в образце, полученном из эмульсии с долей дисперсной фазы 95 об.%, отличалась от энтальпии плавления объемного

парафина в пределах погрешности измерений (табл. 2). Однако при инкапсулировании в поры меньшего размера в образце, полученном из эмульсий с долей дисперсной фазы 90 об.%, наблюдалось заметное снижение энтальпии плавления парафина до 119 Дж/кг.

Были получены данные о теплоемкости (C_p) пористых полимеров, заполненных парафином, с помощью ДСК. В качестве эталонного образца использовалось сапфировое стекло. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3 Теплоёмкость наполненных парафином пористых полимеров при 20 °С

Доля дисперсной фазы в исходной эмульсии, об. %	C_p , кДж/кг·К
90	2203
95	2141
Объемный парафин	2205

Исследование теплоёмкости при 20 °С показало, что инкапсулирование парафина в пористую полимерную матрицу из сополимера стирола и дивинилбензола не приводило к значительному изменению его теплофизических свойств по сравнению с объемным парафином.

Заключение

Таким образом, результаты исследований показали, что энтальпия плавления парафина, инкапсулированного в пористый полимер, полученный из обратной эмульсии с долей дисперсной фазы 95 об.%, 141 Дж/г. Эта величина отличается от энтальпии плавления объемного парафина в пределах погрешности измерений. Поэтому инкапсулирование в такие пористые полимерные материалы является наиболее предпочтительным при создании термоаккумулирующих материалов.

Список литературы

1. Кулиева Л.Э., Королёва М.Ю. Капсулирование предельных углеводородов в высокопористых наноматериалах // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. - № 9. – С. 135–137.
2. Кулиева Л.Э., Шохина Д.А., Королёва М.Ю. Капсулирование глицерилстеарата в высокопористых наноматериалах на основе сополимера стирола и дивинилбензола // Тез. докл. VI Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (IC ССРСМ), посвященная 125-летию со дня рождения П.А. Ребиндера – Казань–2023. – С. 162.

УДК 544.3.032.4: 549.621.92

Ахметшин Э.А., Клишкин И.А.

Роль среды термообработки в обратимости окраски хромсодержащих андрадитов

Ахметшин Эдуард Анварович – старший преподаватель;

Клишкин Иван Александрович – аспирант; klimkin.ivan.aleksandrovich@gmail.com.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

При термообработке кристаллов на их окраску оказывает влияние множества факторов, однако изменение среды процесса может в некоторых случаях носить определяющий характер. Используя двухстадийное термическое воздействие ($T = 780-830^{\circ}\text{C}$, скорость нагрева – $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, время выдержки – 30-60 мин) для модифицирования цветовых характеристик тёмно-коричневых хромсодержащих андрадитов при первичном нагреве в окислительных условиях наблюдается значительное осветление их исходной окраски. Последующая термообработка гранатов в восстановительной среде приводит к формированию насыщенного зелёного цвета. Повторение нагрева в различных средах показало общую тенденцию по изменению цвета в андрадитах – зелёная окраска в окислительных условиях переходит в коричневую, а в восстановительных – обратно в зелёную. Наблюдаемое явление обратимости цветовых характеристик, вероятно, связано с изменением валентности ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} . Полученные результаты представляют научно-практический интерес с точки зрения возможности управления окраской кристаллов.

Ключевые слова: демантоид, модифицирование окраски, термообработка, среда термообработки

The role of the heat treatment environment in the color reversibility of chromium-bearing andradites

Akhmetshin E.A., Klimkin I.A.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

During the crystals heat treatment, their color is influenced by many factors, however, a change in the heat environment may in some cases be decisive. Using two-stage thermal treatment ($T = 780-830^{\circ}\text{C}$, heating rate – $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, soaking time – 30-60 min) to modify the color characteristics of dark brown chromium-bearing andradites during primary heating under oxidizing conditions, a significant lightening of their initial color is observed. The subsequent heat treatment of garnets in a reducing environment leads to the formation of a vivid green color. Retried heating in various environments showed a general tendency for color change in andradites – the green color turns to brown under oxidizing conditions, and back to green under reducing conditions. The observed phenomenon of reversibility of color characteristics is probably related to a change in the valence of Fe^{3+} ions to Fe^{2+} . The results obtained are of scientific and practical interest from the point of view of the possibility of controlling the color of crystals.

Keywords: demantoid, color modification, heat treatment, heat treatment environment

Введение

Цветовые характеристики являются неотъемлемой частью любого объекта и играют важную роль при его оценке [1]. Особенную остро это заметно в геммологии, где только для цвета в разные времена были разработаны не только бесчисленные инструменты по его измерению и исследованию, такие как колориметры или спектрофотометры, но и собственные системы для его оценки, например, колориметрические системы Манселла и GIA, а также целые цветовые пространства RGB, CMYK, CIE и пр. [2] Такое колоссальное внимание обусловлено фактом того, что именно окраска является тем параметром, который во многом определяет стоимость драгоценного камня при прочих равных характеристика [1, 2].

Потребительский спрос на самоцветы с эталонными цветовыми характеристиками всегда был достаточно высоким, их же количество, напротив, низким. Такое соотношение обусловлено двумя факторами: 1) доля высококачественного кристаллосырья от всего объёма добытого материала составляет не более 5%; 2) постепенное истощение минеральных ресурсов крупнейших месторождений ювелирных камней эталонной окраски [3]. На фоне описанных проблем возникло новое направление – специфическая форма

обогащения нерудных полезных ископаемых или облагораживание, которое позволяет не только улучшить качество извлекаемых кристаллов, но и увеличить запасы месторождений [4]. Более того, сегодня сфера облагораживания переживает этап бурного развития в связи со стремительным ходом технического прогресса [5].

Методы облагораживания достаточно разнообразны, из них наибольшее распространение получила термообработка. Она применяется для многих драгоценных камней, в частности, для ювелирных корундов нагрев является типичным делом, поскольку добываемое на данный момент кристаллосырьё в массе своей бледноокрашено либо не обладает достаточной прозрачностью [6, 7]. Несмотря на первый взгляд кажущуюся простоту, термообработка является достаточно сложным процессом, позволяющим полностью управлять окраской ювелирных камней – формировать совершенно новую цветовую гамму или менять исходную (регулировать оттенки и насыщенность).

В 2012 году в Уфалейском гипербазитовом массиве было открыто Черемшанское месторождение хромсодержащих андрадитов, отличительной чертой которых была густая коричневая окраска. Проведённые эксперименты по нагреву данных камней в восстановительных условиях не привели к

удовлетворительным результатам – несмотря на достаточно высокое содержание хрома (до 0,7_{вес}%) кристаллы либо сохраняли свою исходную окраску, либо становились болотными после термообработки. По этой причине данный материал не получил в своё время широкого применения [8]. Однако в процессе проведения договорных работ в РХТУ им. Д.И. Менделеева по НИР № 26.41-Д-1.1-567/2018 были выделены некоторые закономерности, представляющие научно-практический интерес, которые и легли в основу этой публикации. А именно: изменения окраски хромосодержащих андрадитов, получаемые в процессе их термообработки, являются обратимыми и напрямую зависят от среды процесса. Иными словами, меняя окислительно-восстановительный характер среды нагрева, можно как создать ярко-зелёную окраску у исследуемых гранатов, так и вернуть им исходную тёмно-коричневую. На данную разработку был получен патент RU 2738536 C1 [8].

Экспериментальная часть

В целях осуществления экспериментальной работы было просмотрено 120 кристаллов хромосодержащего андрадита Черемшанского проявления, ранее не подвергавшихся облагораживанию. Из них было отобрано 10 наиболее тёмноокрашенных коричневых образцов, схожих по массе и размерам (рис. 1).



Рис. 1. Тёмноокрашенные хромосодержащие андрадиты Черемшанского проявления

Далее выбранные гранаты были взвешены и измерены, их окраска оценивалась с помощью малого набора эталонов цвета «GIA GemSet». При визуальной диагностике у некоторых образцов были отмечены мелкие трещины, включений и цветовой зональности обнаружено не было.

Для проведения дальнейших аналитических исследований, а также для более наглядного наблюдения за изменениями цвета из отобранных андрадитов были изготовлены плоскопараллельные полированные шлифы, толщиной около 1 мм. Полученные экспериментальные образцы также подверглись вышеупомянутым процедурам оценки цвета и измерениям.

Элементный анализ кристаллов проходил с применением рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализатора (EDS Oxford Instruments X-MAX-50) и сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA3-LMU (TESCAN ORSAY HOLDING). Он показал, что во всех рассматриваемых гранатах основными примесями являются Cr (0,04-0,78_{вес}%) и Ti (0,01-0,39_{вес}%). Также были отмечены Mg и V, но в более скромных количествах – (0,01-0,25_{вес}%) и (0,09-0,25_{вес}%) соответственно.

Экспериментальная работа по термообработке исследуемых андрадитов проходила с

использованием резистивной электропечи (нагреватель СНОЛ 8/12). Нагрев проходил в два этапа: 1) окислительная среда (кислород воздуха), $T = 780^{\circ}\text{C}$, скорость нагрева – $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, время выдержки – 30 мин; 2) восстановительная среда (углеродный агент), $T = 830^{\circ}\text{C}$, скорость нагрева – $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, время выдержки – 60 мин.

В результате проведённой работы было отмечено, что у всех гранатов наблюдается смена исходной тёмно-коричневой окраски на зеленовато-жёлтую. Также была выявлена цветовая зональность у некоторых шлифов, свидетельствующая о неравномерности распределения хромофорных примесей внутри кристаллов (рис. 2). Оценка полученных цветовых изменений также проводилась с использованием набора эталонов «GIA GemSet».

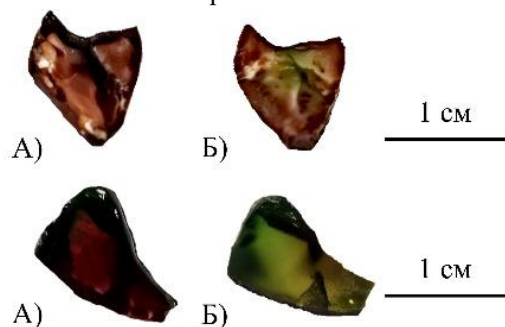


Рис. 2. Изменения окраски кристаллов: А – до ТО*, Б – после неё

*ТО – термообработка

Для получения более выраженных цветовых изменений шлифы были вторично подвергнуты двухстадийному нагреву в прежних условиях. Как результат – исходная тёмная коричневая окраска полностью разрушилась, уступив место чистой ярко-зелёной.

После каждого этапа термообработки исследуемые андрадиты подвергались спектрально-адсорбционному анализу с целью фиксации изменения положения и размера полос поглощения их хромофорных центров (рис. 3). Процедура проходила на спектрофотометре UNICO 2800 UV/VIS в диапазоне 200 – 1100 нм с использованием диафрагмы диаметром 2,5 мм. Полученные данные обрабатывались с помощью программного обеспечения OriginPro 8.

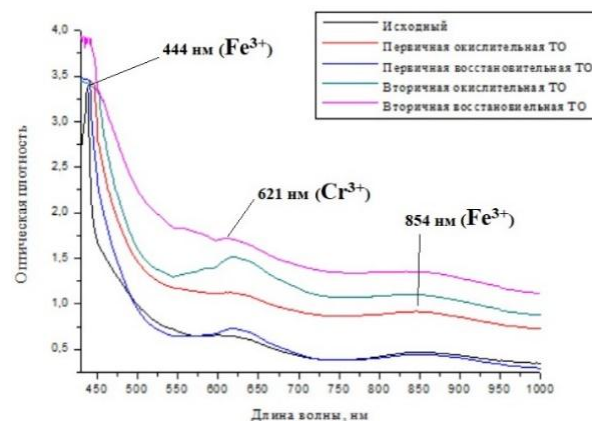


Рис. 3. Пример спектрально-адсорбционного анализа исследуемого андрадита после каждого этапа ТО

Спектрально-адсорбционный анализ показал следующее: 1) «ямы» на кривых термообработок в окислительных условиях соотносятся с наблюдаемым осветлением кристаллов; 2) жёлтая окраска гранатов обусловлена ионом-хромофором Fe^{3+} (полоса поглощения 444 нм; полоса поглощения 854 нм лежит в ИК-области и вклада в окраску не даёт), зелёная – Cr^{3+} (полоса поглощения 621 нм); 3) несмотря на значительное содержание ионов Ti^{3+} , центров окраски в рассматриваемых гранатах они не образуют.

В дополнении к перечисленным исследованиям был проведён ЭПР-анализ (рис. 4) с целью получения законченного представления о механизме изменения окраски хромсодержащих андрадитов в ходе их нагрева. Для него была приготовлена новая серия образцов, не подвергавшихся ранее термообработке – фрагменты кристаллов размером до 3 мм и массой около 1,5 мг. Анализ проводили три раза – до нагрева и после каждого его этапа – в ЦКП ИБХВ РАН «Новые материалы и технологии» на ЭПР-спектрометре EMX фирмы «Брукер» в следующих условиях: $T - 25^\circ\text{C}$; число точек в спектре – 4096; время оцифровки точки – 81,9 мс; постоянная времени записи – 40,96 мс; амплитуда 100 кГц модуляции – 3 Гс; мощность СВЧ-излучения – 0,2 мВт.

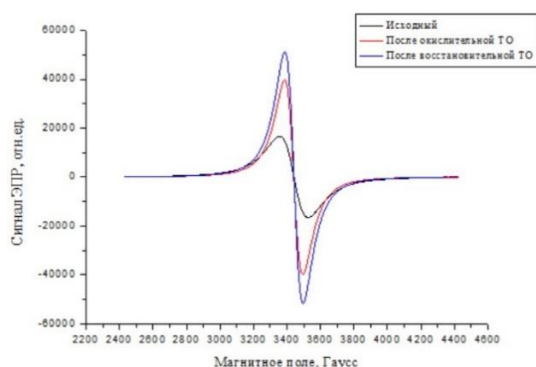


Рис. 4. Пример спектра ЭПР-анализа образца андрадита после каждого этапа ТО

Проведённое аналитическое исследование показало: 1) увеличение концентрации парамагнитных центров – с $1,8 \cdot 10^{22}$ спин/гр до $2,3 \cdot 10^{22}$ спин/гр; 2) сужение ширины спектральных линий (152 Гс → 102 Гс). Стоит отметить, что описываемые явления были представлены в обоих этапах термообработки, но наиболее выражено – в восстановительном. На базе представленных фактов были сделаны следующие промежуточные выводы: во-первых, первичный рост амплитуды сигнала может быть связан с «нормализацией» структуры кристалла – ионы Ti^{3+} переходят в Ti^{4+} и диффундируют в кремнекислородные тетраэдры благодаря схожести ионных радиусов: $r(\text{Ti}^{4+}) - 0,042$ нм, $r(\text{Si}^{4+}) - 0,040$ нм [9]. При этом в освободившиеся узлы кристаллической решётки попадают из междоузлий избыточные ионы Fe^{3+} . Также может иметь место взаимодействие ионов Fe^{3+} и Ti^{3+} с образованием кластера $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, у которого при нагреве в окислительных условиях заряд с Fe^{3+} может переходить на Ti^{3+} с образованием новой ионной пары $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. Такое поведение ионов потенциально

объясняет наблюдаемый резкий рост концентрации парамагнитных центров (Fe^{2+}) в гранатах после их термообработки в окислительной среде. Во-вторых, дальнейшее увеличение их концентрации скорее всего связано с переходом избытка ионов Fe^{3+} в состояние Fe^{2+} из-за нагрева экспериментальных образцов в восстановительной среде.

В ходе выполнения экспериментальных и аналитических работ возникло предположение о том, что окраска исследуемых гранатов может быть обратимой за счёт чередования газовых сред в процессе их термообработки. Для его подтверждения была проведена ещё одна серия экспериментов по нагреву исследуемых гранатов в разных условиях с фиксацией промежуточных результатов спектрально-адсорбционными анализами, после чего полученные данные были объединены на CIE-диаграмме, фрагмент которой представлен ниже (рис. 5).

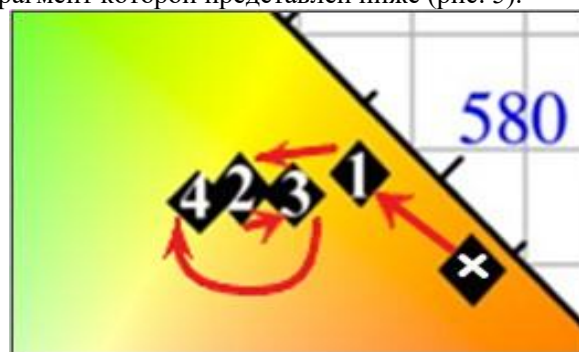


Рис. 5. Фрагмент CIE-диаграммы с цветовыми координатами образца андрадита: поз. X – исходное состояние; поз. 1 – после ТО в окисл. усл. (780°C); поз. 2 – после ТО в восп. усл. (830°C); поз. 3 – после ТО в окисл. усл. (830°C); поз. 4 – после ТО в восп. усл. (830°C);

На диаграмме видно, что в результате первичной термообработки в окислительных условиях (рис. 5, поз X → поз. 1) происходит значительное осветление кристаллов, однако при смене характера среды на восстановительный их окраска приобретает зеленоватые тона, утрачивая при этом исходные коричневые (рис. 5, поз 1 → поз. 2). Хотя повторный нагрев в кислородной среде и ослабляет полученную зелёную окраску образцов (рис. 5, поз 2 → поз. 3), вторичное высокотемпературное воздействие в присутствии углеродного агента только усиливает зелёный цвет гранатов, разрушая при этом ранее полученный жёлтый надцвет (рис. 5, поз 3 → поз. 4). Всё это доказывает, что одной термообработки в восстановительной среде недостаточно для улучшения цветовых характеристик Черемшанских хромсодержащих андрадитов – ионам титана просто некуда уйти, и они в комбинации с ионами железа маскируют ярко-зелёную хромистую окраску кристаллов коричневатой, что даёт по итогу тусклый болотный цвет. Первичное же применение окислительных условий при нагреве позволяет нормализовать структуру образцов, переводя ионы Ti^{3+} в Ti^{4+} , тем самым облегчая дальнейшее восстановление избыточных ионов железа и

получение насыщенных демантоидов из исходно густо-коричневых андрадитов.

Заключение

Черемшанские тёмно-коричневые хромсодержащие андрадиты приобретают насыщенный зелёный цвет после воздействия двухстадийного нагрева, где первый этап проводится в окислительной среде ($T = 780^\circ\text{C}$, скорость нагрева – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, время выдержки – 30 мин), а второй – в восстановительной ($T = 830^\circ\text{C}$, скорость нагрева – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, время выдержки – 60 мин). Причём именно первичный окислительный этап термообработки вносит существенный вклад в формирование новой цветовой гаммы, поскольку связан, по всей видимости, с процессами самодиффузии и выравнивания концентраций атомов и дефектов в объёме кристалла. Помимо этого, могут иметь место валентные изменения ионов: Ti^{3+} до Ti^{4+} и Fe^{3+} до Fe^{2+} . Рассмотренный вид термического облагораживания демонстрирует возможность обратимости окраски исследуемых кристаллов за счёт изменения характера среды термообработки, что позволяет в перспективе получать кристаллы заданной насыщенности, оттенков или цветовых гамм.

Список литературы

1. Нассау К. Облагораживание драгоценных камней: Монография. – 2-е изд. – Великобритания: Оксфорд. – 2012. – 252 с.
2. Рид. П. Геммология. Пер. с англ. – Москва: Издательство АСТ. – 2003. – 366 с.

3. Ахметшин Э. А., Савина Е. И., Плечов П. Ю., Петрова О. Б. Улучшение цветовых характеристик сапфиров fancy месторождения «Кедрового» методом термообработки // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2022. – №2 – с.30-50.

4. Пшеничный М. И. Ювелирные камни и технологии их обработки // Российский химический журнал. – 2010. – 54(2) – с. 110-114.

5. Ахметшин Э. А., Чередниченко А. Г., Сахаров Д. А. Технология облагораживания ювелирных камней и материалов. – Москва, 2020. – 99 с.

6. Emmett J. L., Douthit T. R. Heat Treating the Sapphires of Rock Creek, Montana // Gems & Gemology. – 1993. – 29(4) – P. 250–272.

7. Ахметшин Э. А., Климкин И. А. Протонное воздействие как метод модифицирования окраски бледноокрашенных ювелирных корундов // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – 38(7), (286) – с. 85–87.

8. Патент РФ № 2738536, 14.12.2020. Власов А. В., Ахметшин Э. А. Способ термической обработки минерала и термически обработанный минерал. 2019. Бюл. № 35.

9. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. – 1976. – 32(5) – P. 751-761.

УДК 549.517.13: 548.4: 54-143

Ахметшин Э.А., Климкин И.А.

Особенности взаимодействия корунда с бинарной солевой системой: тетраборат натрия-молибдат лития

Ахметшин Эдуард Анварович – старший преподаватель;

Климкин Иван Александрович – студент 2 курса магистратуры; klimkin.ivan.aleksandrovich@gmail.com.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Традиционно полировку поверхности корундовых пластин осуществляют механическим методом, однако данный способ достаточно затратен, длителен и трудоёмок. С помощью химического травления в солевом расплаве состава: 75_{вес}% тетрабората натрия и 25_{вес}% молибдата лития, в течение 20 минут удаётся получить у шлифов однородную глянцевую поверхность, чья отражательная способность значительно выше, чем у полученной механическим путём. Также в ходе исследований было установлено, что Вернейлевские корундовые булы являются сложными полисинтетическими двойниками, а не монокристаллами, как считалось ранее. Полученные результаты представляют научно-практический интерес с точки зрения возможности оптимизации процесса полировки изделий из кристаллов корунда.

Ключевые слова: корунд, расплав соли, шлифование, химическая полировка

Features of the interaction of corundum with the binary salt system: sodium tetraborate-lithium molybdate

Akhmetshin E.A., Klimkin I.A.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Traditionally, the surface of corundum wafers is polished by using mechanical grinding, but this method is quite expensive, time-consuming and difficult. By chemical etching in a salt melt of the composition: 75_{weight}% of sodium tetraborate and 25_{weight}% of lithium molybdate, within 20 minutes it is possible to obtain a homogeneous glossy wafers surface, whose reflectivity is significantly higher than that obtained from mechanical path. The research also revealed that Verneuil corundum boules are complex polysynthetic twins, and not single crystals, as previously thought. The results obtained are of scientific and practical interest from the point of view of the possibility of optimizing the polishing process of products made of corundum crystals.

Keywords: corundum, salt melt, grinding, chemical polishing

Введение

Современная промышленность на данный момент переживает этап своего бурного развития: строятся заводы и технополисы, разрабатываются передовые технологии, множится число новых приборов и аппаратов. Однако всё перечисленное невозможно было бы представить без применения материалов, обладающих целым комплексом уникальных свойств. Одним из таких примеров является корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) – это соединение обладает значительной твёрдостью (9 по шкале Мооса), радиационной стойкостью, высокими показателями температуры плавления (2050 °C), теплоёмкости (711 Дж/(кг·K)) и теплопроводности (34,6 Вт/(м·K)). Совокупность перечисленных качеств позволяет успешно применять корунд в аэрокосмической, атомно-энергетической, электронной и прочих технических отраслях [1-3]. Кроме того, природные яркоокрашенные и прозрачные разновидности этого соединения – рубины и сапфиры – традиционно применяются в ювелирном деле в качестве вставок в украшения, предметы культа и роскоши, а благодаря своей редкости и большой ценности могут исполнять даже функцию валюты [1, 2].

Для технических производств важную роль играют характеристики выпускаемых деталей, из которых наибольшим влиянием обладает качество поверхности. От этого параметра во многом зависит обеспечение надёжности и долговечности собираемого оборудования [3, 4]. Стоит также отметить, что получение поверхности требуемого

качества является не только наиболее длительным и трудоёмким процессом в цикле изготовления компонента, к примеру, из корунда, но и наиболее дорогостоящим [3, 5, 6]. По этой причине поиск наименее затратных способов обработки комплектующих является важной технологической задачей, решение которой, беря во внимание ранее упомянутую широкую распространённость применения корунда, позволит добиться значительного экономического эффекта.

Но не только финансовая составляющая процесса обуславливает потребность поисках иных путей обработки деталей. Непрерывная эволюция технологий, отражающаяся в усложнении производимых инструментов и аппаратуры, приводит к ужесточению требований к качеству поверхности комплектующих их компонентов. Однако применяемые сегодня методы обработки не могут в полной мере удовлетворить поставленным требованиям промышленности [3, 5, 6].

В настоящий момент самыми распространёнными способами механической обработки деталей являются шлифовка и полировка с применением свободного и/или связанного алмазного абразива [4, 6]. Их основные недостатки заключаются в: 1) большой затратности по времени и труду; 2) низком качестве/браке обработки деталей сложной формы и больших размеров – царапины, ризки [4, 6]. Альтернативными решениями могут быть набирающие популярность химико-механическая и химическая полировки, последняя из которых связана

с процессами полного растворения структурно-нарушенного слоя (далее СНС) поверхности детали. Её главные критерии – высокая вязкость раствора/расплава и химическая активность используемых реагентов относительно обрабатываемого материала. Химическая полировка не только лишена представленных недостатков классической механической обработки комплектующих компонентов, но также позволяет выявлять в них структурные дефекты и неоднородности при подборе определённых используемых травителей [3, 6].

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальных работ были отобраны были искусственного монокристаллического корунда, выращенного газопламенным методом Вернейля – это наиболее распространённый и доступный вариант данного материала. Из них изготовили ориентированные перпендикулярно оптической оси кристалла пластинки, которые далее подвергли механической обработке. Грубая обдирка и доводка проходили с применением керамических планшайб 80/63 мкм и 40/28 мкм соответственно. Такой выбор диапазона зернистости и типа связки абразивных зёрен обусловлен ранее проводимыми наблюдениями – больший размер алмазов и металлическая связка значительно увеличивают СНС образцов и тем самым ухудшает качество их поверхности.

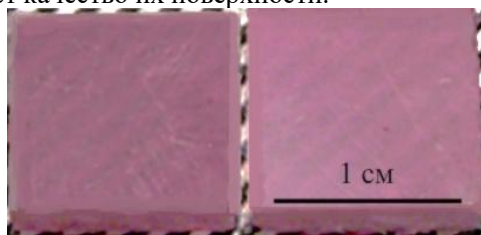


Рис. 1. Примеры образцов исходных корундовых шлифов

По итогу подготовительных работ полученные шлифы (рис. 1) были измерены и взвешены – их размеры составили 10х10х3-3,5 мм, вес – 0,39-0,41 г.

В соответствии с планом экспериментальная работа была разделена на два этапа: на первом определялся наилучший состав травителя, на втором – оптимальное время травления. В качестве реагентов для экспериментов по химической полировке были выбраны: тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $T_{\text{пл}} - 741^\circ\text{C}$) как наиболее активный компонент в процессе травления корунда и молибдат лития (Li_2MoO_4 , $T_{\text{пл}} - 705^\circ\text{C}$) как распространённый растворитель оксида алюминия, использующийся в раствор-расплавной технологии роста его кристаллов. Альтернативные варианты реагентов по типу солей свинца было решено исключить из-за их высокой токсичности.

Для определения оптимального полирующего состава навески реагентов смешивались в разных соотношениях: чистый молибдат лития; молибдат лития/тетраборат натрия (3:1); молибдат лития/тетраборат натрия (1:1); тетраборат натрия/молибдат лития (3:1); чистый тетраборат натрия. Затем их помещали в корундовые тигли и отправляли в электрическую печь с резистивным нагревателем марки СНОЛ 8/12. Первоначальный нагрев был при температуре 400°C и временем выдержки 10 минут – это было необходимо для предотвращения выделения паров воды и вспенивания расплавов. Затем температуру повысили до 1000°C . Когда расплавы были приготовлены, в них были помещены корундовые шлифы и оставлены на 20 минут. По истечению времени все образцы изымались, охлаждались и промывались в смеси азотной и соляной кислот для удаления с их поверхностей продуктов реакции. В конце всех перечисленных процедур травлёные корунды были повторно взвешены и измерены, полученные результаты занесены в таблицу 1.

Таблица 1. Выбор оптимального состава полирующей смеси

Соотношение реагентов: молибдат лития/тетраборат натрия	1 молибдат лития	3 молибдата лития : 1 тетраборат натрия	1 молибдат лития : 1 тетраборат натрия	3 тетрабората натрия : 1 молибдат лития	1 тетраборат натрия
Фото шлифа					
Потеря массы Δm , г	--- и 0,008	0,012 и 0,012	0,020 и 0,034	0,022 и ---	--- и 0,016

При травлении в чистом расплаве молибдата лития у корундов образуется только достаточно однородная матовая поверхность, тогда как в чистом тетраборате натрия образцы приобретают прозрачность и глянец. После воздействия солевой системы молибдат лития/тетраборат натрия (1:1) наблюдаются: 1) наиболее сильная потеря в массе шлифов; 2) заглаживание рёбер; 3) искажение исходной геометрии. Лучший результат продемонстрировала смесь состава: тетраборат

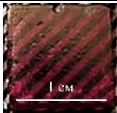
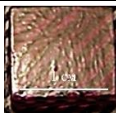
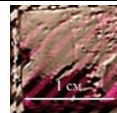
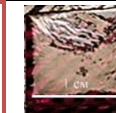
натрия/молибдат лития (3:1) (выделена красным) – корундовые пластины приобрели прозрачность и однородную глянцевую поверхность, их геометрические пропорции не претерпели изменений, потери в массе невелики. В таком соотношении компонентов тетраборат натрия выступает как активный полирующий агент, а молибдат лития – как вещество, понижающее вязкость расплава.

После нахождения лучшей полирующей смеси, на втором этапе работы была проведена серия

экспериментов по изучению влияния времени выдержки на характер химической полировки корундовых шлифов. Для этого были приготовлены несколько солевых расплавов состава 3 тетрабората натрия : 1 молибдат лития по описанной выше методике, в которые далее поместили образцы и

оставили на 0,5, 1, 2, 4, 8, 15, 20 и 40 минут. После экспериментов все пластины были подвергнуты описанным ранее процедурам: промывке в смеси кислот и повторному измерению их параметров. Полученные результаты оформлены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние времени выдержки на характер химической полировки

Время выдержки, мин	0,5	1	2	4	8	15	20	40
Фото шлифа								
Потеря массы Δm , г	0,002	0,006	0,006	0,010	0,014	0,018	---	0,028

Время выдержки, как и состав полирующей смеси, имеет заметное влияние на качество получаемой поверхности: при слишком малом шлифы остаются матовыми, при большом – пластины становятся глянцевыми, но теряют свою исходную геометрию, приобретая причудливые формы. Оптимальное время химической полировки составляет 20 минут (выделено красным), поскольку образцы корунда не только стали прозрачными и глянцевыми, но и минимально потеряли в массе, сохранив при этом свой исходный облик.

Для сравнения качества полученных поверхностей была проведена оценка отражательной способности корундовых шлифов, полированных химическим и механическим способами.

Таблица 3. Пример сравнения отражательных способностей корундовых шлифов после химической и механической полировок

Образец	Номер измерения	Число делений милливольтметра	Среднее значение	Δ к шлифу после механической полировки
Корундовый шлиф после механической полировки	1	45	46,33	0
	2	46		
	3	48		
Корундовый шлиф после химической полировки	1	69	68,33	22
	2	71		
	3	68		

Подводя промежуточные итоги, было установлено, что наилучшее качество поверхности корундового шлифа достигается с помощью полировки его в соляном расплаве следующего состава: 75_{вес}% тетрабората натрия и 25_{вес}% молибдата лития, в течение 20 минут. При этом пластина не меняет своей геометрии, минимально теряет в массе, приобретает прозрачность и однородную глянцевую поверхность, а также по отражательной способности значительно превосходит аналогичную, обработанную традиционным механическим путём.

В процессе проведения экспериментальной работы возникло предположение, что расплавы солей могут не только полировать какой-либо материал, но

и выявлять его структурные дефекты, не затрагивая при этом всё остальное. Для проверки была проведена дополнительная серия экспериментов, заключающаяся в избирательном травлении корундовых шлифов в расплавах солей. В качестве реагентов были выбраны тетраборат натрия и гидросульфат калия (KHSO₄) в соотношении 1:4. Процесс травления проходил при температуре 850°C в течение 20 минут, после него образцы изымались и промывались в азотной и соляной кислотах.

Изучение полученных поверхностей проходило с применением микроскопа МИН-8. Исследование в неполяризованном свете показало, что после применения описанного выше расплава на поверхности корундовых пластин формируются

трёхгранные пирамидальные ямки (рис. 2). Считается, как правило, что дефекты подобного рода концентрируются вдоль границ разделения блоков или двойников [7], поэтому было предположено, что используемая буля корунда не является монокристаллической.

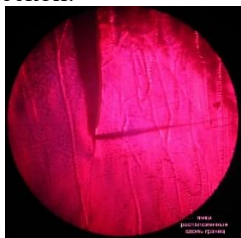


Рис. 2. Пример поверхности корундового шлифа после процесса избирательного травления в неполяризованном свете (увеличение $\times 30$)

Для подтверждения этого, травлённые образцы дополнительно просматривались под поляризованным светом с прежним увеличением (рис. 3).

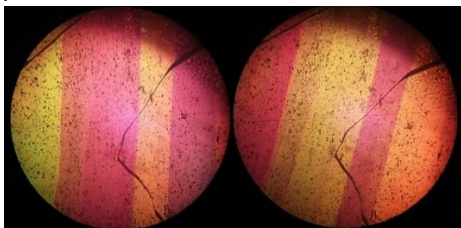


Рис. 3. Примеры поверхности корундового шлифа после процесса избирательного травления в поляризованном свете (увеличение $\times 30$)

Наблюдаемая картина контрастных линий в скрещенных николях окончательно подтвердила выдвинутые ранее предположения: 1) химическая полировка может проявить структурные дефекты обрабатываемого материала; 2) используемая Вернейлевская буля корунда является не монокристаллом, а сложным полисинтетическим двойником.

Заключение

Корундовые шлифы в результате взаимодействия с расплавом бинарной солевой системы состава: 75_{вес}% тетрабората натрия и 25_{вес}% молибдата лития, в течение 20 минут приобретают однородную

полированную поверхность, отражательная способность которой значительно выше, чем у аналогичной, полученной механическим способом, при этом минимально теряют в массе и сохраняют свою исходную геометрическую форму. Помимо этого, в результате избирательного химического травления было установлено, что корундовые були, полученные газопламенным методом Вернейля, являются сложными полисинтетическими двойниками, а не монокристаллами. Рассмотренные виды химического травления в расплавах солей демонстрируют возможности не только разработки перспективной технологии быстрого получения качественной полированной поверхности изделий из корунда любой сложности, но и оперативного выявления структурных неоднородностей обрабатываемых материалов.

Список литературы

1. Ахметшин Э. А., Чередниченко А. Г., Сахаров Д. А. Технология облагораживания ювелирных камней и материалов – Москва, 2020. – 99 с.
2. Ахметшин Э. А., Клишкин И. А. Протонное воздействие как метод модифицирования окраски бледноокрашенных ювелирных корундов // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – № 7 (286). – С. 85-87.
3. Карбань В. И., Борзаков Ю. И. Обработка монокристаллов в микроэлектронике. – М.: Радио и связь, 1988. – 104 с.
4. Патент SU № 914656A1, 23.03.1982. Туманян К. М. Способ химической полировки кристаллов корунда. 1980. Бюл. № 11.
5. Багдасаров Х. С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 160 с.
6. Лобанова С. С., Стальнов А. К., Окатов М. А., Назаров В. Я. Влияние химических сред на деформацию и структуру поверхности монокристаллов корунда // Оптико-механическая промышленность. – Москва, 1983. – №3. – 56 – 62.
7. Балицкий В. С., Лисицына Е. Е. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. – М.: Недра, 1981. – 158 с.

УДК 535.343.2; 621.78

Ахметшин Э. А., Смирнова В. В.

Влияние термообработки на оптико-спектральные характеристики природных александритов Малышевского месторождения

Ахметшин Эдуард Анварович – старший преподаватель кафедры химии и технологии кристаллов; 496645@mail.ru.

Смирнова Валерия Валерьевна – студент группы Н-45; val.s.7865@mail.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Александрит принадлежит к числу самых редких и ценных драгоценных камней. Современная добыча ведётся в минимальных объёмах из-за уникальных геологических условий формирования минерала. При этом основная часть добываемых камней представляет собой материал низкого качества с невысокой стоимостью. Вопрос повышения их характеристик остаётся открытым, хотя существуют теоретические предпосылки для улучшения не только цвета, но и александритового эффекта. В рамках экспериментальных исследований авторы провели термообработку образцов Малышевского месторождения при температурах 750, 1100, 1300 и 1500°C в различных газовых средах. Это позволило добиться частичного улучшения как цвета так и эффекта его реверса. Нагревание в восстановительной среде способствует усилению насыщенности окраски, а, следовательно, и увеличению стоимости александритового сырья.

Ключевые слова: александрит, александритовый эффект, спектр поглощения, термообработка, Малышевское месторождение.

The influence of heat treatment on the optical and spectral characteristics of natural alexandrites of the Malyshevsky deposit

Akhmetshin E. A., Smirnova V. V.

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Alexandrite is one of the rarest and most valuable gemstones. Modern mining is carried out in minimal volumes due to the unique geological conditions of the mineral formation. At the same time, the main part of the mined stones is a low-quality material with low cost. The question of increasing their characteristics remains open, although there are theoretical prerequisites for improving not only the color, but also the alexandrite effect. As part of the experimental studies, the authors carried out heat treatment of samples from the Malyshevsky deposit at temperatures of 750, 1100, 1300 and 1500°C in various gaseous media. This made it possible to achieve a partial improvement in both the color and the effect of its reverse. Heating in a reducing medium enhances the saturation of the color, and, consequently, increases the cost of alexandrite raw materials.

Key words: alexandrite, alexandrite effect, absorption spectrum, heat treatment, Malyshevskoye deposit.

Введение

Александрит – наиболее ценная и редкая природная разновидность минерала хризоберилла (BeAl_2O_4). Кристаллы александрита обладают особым свойством – александритовым эффектом (реверс, смена цвета) – способностью изменять цвет в зависимости от источника освещения. Так, при дневном свете александрит имеет голубовато-зеленый цвет, а при свете ламп накаливания – пурпурно-красный [2, 3]. Благодаря сочетанию уникальных свойств, таких как цветовое разнообразие, александритовый эффект, высокая твердость, александрит получил широкое распространение на ювелирном рынке как драгоценный камень. Кроме того, кристаллы его синтетического аналога находят применение в оптическом промышленности в качестве активной среды тела лазера для создания твердотельных перестраиваемых лазеров инфракрасного диапазона [5].

Александритовый эффект обусловлен строго определенным расположением полос поглощения в оптическом спектре видимого диапазона камня. В кристаллической решетке александрита часть ионов алюминия изоморфно замещены ионами трехвалентного хрома, электронные переходы $^4\text{A}_{2g} \rightarrow$

$^4\text{T}_{1g}$ и $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ которого образуют пики поглощения в районе 418 нм и 580 нм. Такие значения длин волн создают избирательную чувствительность кристаллов александрита к источникам освещения. Поэтому при дневном освещении, в оптическом спектре которого преобладают волны сине-зеленого диапазона, камень выглядит голубовато-зеленым, в то время как при более длинноволновом искусственном освещении, где преобладают волны красной области спектра, александрит будет обладать пурпурно-красным цветом [4].

На сегодняшний день месторождения александрита известны в ряде стран: России, Бразилии, Шри-Ланке, Индии и Танзании [2]. На протяжении долгого времени Россия занимала лидирующие позиции по поставкам александрита на мировой ювелирный рынок, однако из-за значительного истощения богатых участков месторождений объем экспорта значительно снизился. При этом в добычу вовлекается низкосортное сырье, которое ранее складировалось в отвалах. Уральские месторождения, включая район поселка Малышева, считаются классическими. Александриты, добытые здесь, славятся характерной сменой цвета: при дневном свете они выглядят голубовато-зелеными, а при

искусственном освещении приобретают фиолетово-красный оттенок [3]. Согласно ТУ 7026-001-26420171-94 «Александриты природные в сырье» все александриты в зависимости от степени выраженности александритового эффекта в соответствии с образцами-эталоном подразделяются на 3 группы:

- 1 - с сильным александритовым эффектом;
- 2 - со средним александритовым эффектом;
- 3 - со слабым александритовым эффектом.

Кристаллы, александритовый эффект которых выражен неявно, относятся к группе хризобериллов.

Ввиду того, что Россия обладает значительными запасами александрита, но подавляющее большинство добываемых камней относятся к 3 группе по степени выраженности александритового эффекта или хризобериллам, появление технологии улучшения его оптико-спектральных характеристик позволит существенно увеличить доходы страны от продажи ювелирного кристаллосырья и готовых драгоценных камней.

Термическая обработка была выбрана в качестве метода изменения оптико-спектральных свойств природных александритов по нескольким причинам: этот способ воздействует на весь объем камня, обеспечивает долговременный и необратимый эффект при обычных условиях, полностью безопасен для человека, а также является наиболее экономичным и доступным методом облагораживания драгоценных камней. В ходе термообработки цветообразующие ионы могут не только менять своё валентное состояние, но и менять свою структурную локализацию, чего невозможно достичь другими методами. Успешным примером реализации данного метода является улучшение цвета природных корундов [1].

Экспериментальная часть

Для проведения исследований по влиянию термообработки на оптико-спектральные характеристики природных александритов была изучена партия природного сырья александритов Малышевского месторождения. Производился отбор двух групп образцов, каждая из которых состояла из светло-зеленых кристаллов с неявно выраженным александритовым эффектом и разной степенью выраженности флуоресценции. По наличию указанного свойства авторами статьи предполагалось наличие в химическом составе образца концентрации примеси хрома: чем активнее флуоресценция, тем выше концентрация хрома [6]. Для изучения оптико-спектральных характеристик, а также фиксирования изменения размеров и положения пиков поглощения на каждом этапе исследования проводился оптико-абсорбционный анализ, осуществляемый с помощью спектрофотометра UNICO 2800 (UV/VIS) с использованием диафрагмы диаметром 4 мм в диапазоне 190 - 1100 нм.

Исследование влияния термообработки на оптико-спектральные характеристики александритов включало в себя серию из экспериментов в различных средах, при ряде температур: 750, 1100, 1300 и 1500°C. Термообработка осуществлялась в электропечи с резистивным нагревателем марки «СНОЛ 12/16», позволяющей контролировать нагрев в диапазоне до 1600°C. Нагрев производился со скоростью 10°C/мин, после чего следовала выдержка при заданной температуре в течение 60 минут. Среда термообработки создавалась с помощью специальных реагентов, обладающих окислительно-восстановительной способностью. Окислительная термообработка производилась на воздухе, восстановительная – в плотно закрытом контейнере с использованием восстановительного агента на основе углерода.

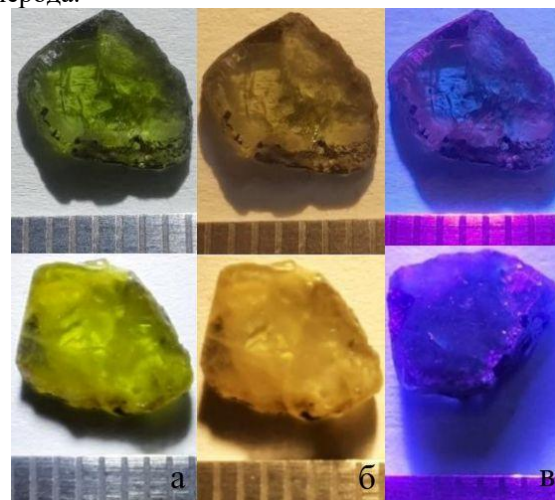


Рис. 1. Образец александрита до (вверху) и после (внизу) термообработки в окислительной среде 1300°C: а – широкополосный белый источник; б – желтый свет; в – УФ 254/365 нм.

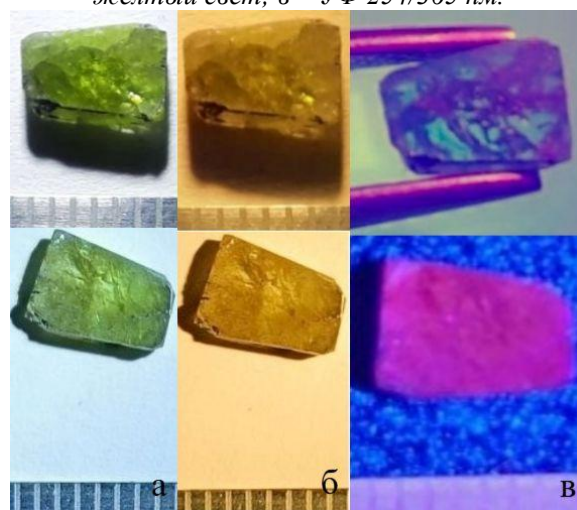


Рис. 2. Образец александрита до (вверху) и после (внизу) термообработки в восстановительной среде 1500°C: а – широкополосный белый источник; б – желтый свет; в – УФ 254/365 нм.

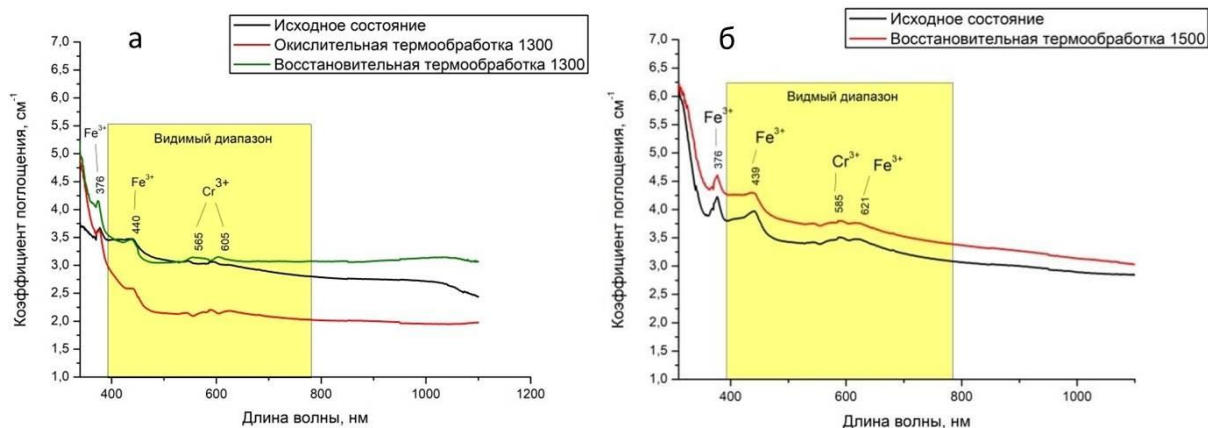


Рис. 3. Спектры поглощения образцов александрита до и после проведения экспериментов по термообработке: а – окислительная среда 1300°C, затем восстановительная 1300°C; б – восстановительная среда, 1500°C.

Изучение данных оптико-абсорбционного анализа (рис.3) позволяют констатировать, что термообработка в восстановительной среде приводит к увеличению поглощения, вследствие чего происходит усиление окраски (рис.2). Расположение пиков поглощения не претерпевает существенных изменений. В свою очередь, окислительная термообработка снижает поглощение в длинноволновой области, где располагаются хромофорные центры, обуславливающие наличие зеленоватых оттенков в цвете камня, в результате чего происходит приобретение образцами желтоватых оттенков (рис.1). Коротковолновые пики поглощения приобретают более выраженный характер, особенно в районе 374 – 376 нм. Вероятно, происходит увеличение концентрации ионов Fe^{3+} за счет окисления ионов Fe^{2+} . А также перестройка хромофорных центров: изменение структурной локализации ионов Fe^{3+} , образующих пики поглощения в области 374 – 376 и 438 – 444 нм, которым отвечают электронные переходы ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ и ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g$ соответственно [3]. Последующая восстановительная обработка приводит к появлению выраженного снижения поглощения в области 450–460 нм, а также происходит образование полосы поглощения в районе 555-590 нм, отвечающему за длинноволновый максимум поглощения, отвечающий электронному переходу ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ в ионе Cr^{3+} , который вносит вклад в формирование реверса. Этими изменениями обусловлено значительное усиление александритового эффекта.

Исходя из вышесказанного можно сделать следующие выводы:

- Восстановительная термообработка усиливает цвет и александритовый эффект образцов;
- Термообработка в окислительной среде приводит к приобретению кристаллами александрита желтоватых оттенков, что, скорее всего, обусловлено двумя факторами: во-первых, переход ионов $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; во-вторых, перестройка хромофорных центров, обусловленная изменением структурной локализации

ионов Fe^{3+} , образующих пики поглощения в области 374 – 376 и 438 – 444 нм, которым соответствуют электронные переходы ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ и ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g$;

- Повторная термообработка в восстановительной среде приводит к усилению александритового эффекта, в сравнении с исходными образцами, благодаря образованию «ям» поглощения в области 450 - 460 нм и формированию длинноволновой полосы поглощения с максимумом 565 нм, соответствующую электронному переходу ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ в ионе Cr^{3+} .

Заключение

В результате проведенной работы, установлено, что термообработка александритов в температурном диапазоне 1100°–1500°C с использованием окислительной среды позволяют получить желтоватые оттенки, а восстановительная – улучшить как цвет (тон и насыщенность), так и александритовый эффект.

Список литературы

1. Ахметшин Э. А., Савина Е. И., Плечов П. Ю., Петрова О. Б. Улучшение цветовых характеристик сапфиров fancy месторождения «Кедрового» методом термообработки // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2022. – № 2. – С. 30–50.
2. Бетехтин А. Г. Курс минералогии: учебное пособие / А. Г. Бетехтин. – М. : КДУ, 2007. – 721 с.
3. Козлов Ю.С. Александрит // Наука, Москва. – 2005, 144 с.
4. Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С. Природа окраски самоцветов. – М., Недра, 1984, 196 с.
5. Яровой П. Н., Медведев В. Я., Букин Г. В., Михаленко А. А., Иванова Л. А. Радиационно-наведенные центры окраски в александрите // Письма в ЖТФ. – 1991. – Т. 17, вып. 8. – С. 70–73.
6. Solomonov V. I., Mikhailov S. G., Lipchak A. I., Kozlov Yu. S. Impurity luminescence of alexandrite crystals // Journal of applied spectroscopy. – 2002. – Vol. 69, No. 3. – С. 423–429.

УДК 549.646.1; 535.343.2

Ахметшин Э.А., Смирнова В.В., Харитоновна Н.Е.

Наведение иризирующего эффекта в природных бериллах методом термообработки

Ахметшин Эдуард Анварович – старший преподаватель кафедры химии и технологии кристаллов; 496645@mail.ru.

Смирнова Валерия Валерьевна – студент группы Н-45;

Харитоновна Наталья Евгеньевна – независимый исследователь.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Известно немало месторождений бериллов, однако большая их часть представлена низкокачественными кристаллами, что не позволяет использовать их в качестве ювелирных камней. В работе проведены эксперименты по термообработке в диапазоне температур 600 – 800°C таких природных бериллов с целью улучшения их качественных характеристик и дальнейшего использования в качестве ювелирно-поделочных камней. Результатом исследований было получение иризирующего эффекта в образцах. Разработанная методика облагораживания позволяет из недорогого бериллового сырья получить высокодекоративную его разновидность.

Ключевые слова: термообработка, иризация, микротрещины, поляризация света.

Induction of the iridescent effect in natural beryls by heat treatmentAkhmetshin E.A.¹, Smirnova V.V.¹, Kharitonova N.E.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² Independent researcher

Many beryl deposits are known, but most of them are represented by low-quality crystals, which do not allow them to be used as jewelry stones. The work carried out experiments on heat treatment in the temperature range of 600-800 °C of such natural beryls in order to improve their quality characteristics and further use as jewelry and ornamental stones. The result of the research was to obtain an iridescent effect in the samples. The developed refining technique makes it possible to obtain a highly decorative variety of beryl from inexpensive raw materials.

Key words: heat treatment, iridescence, microcracks, light polarization.

Введение

Улучшение качественных характеристик с помощью температурной обработки широко используется для бериллов, так как это один из наиболее эффективных, простых, дешёвых и удобных в использовании методов изменения окраски и структуры кристалла. Добыча бериллов высокого качества повсеместно сокращается, а спрос на них увеличивается. Совершенно прозрачные и лишённые каких-либо дефектов кристаллы бериллов в природе встречаются редко, а стоимость их высока. В связи с особенностью условий образования (перепад температуры) основными видами дефектов бериллов являются трещины. Это снижает качество берилла, а значит, и его стоимость. Получение иризирующего эффекта в кристаллах бериллов создает иризацию характерную для лунного камня и улучшает художественно-декоративные свойства камня, а, следовательно, и стоимости. Как правило, под иризацией подразумевается оптическое явление, заключающееся в проявлении радужной игры цветов на плоскостях спайности некоторых минералов (полевой шпат, лунный камень, жемчуг) в результате многократного отражения и преломления света от ориентированных дефектов структуры – микротрещин, плоскостей полисинтетического двойникования.

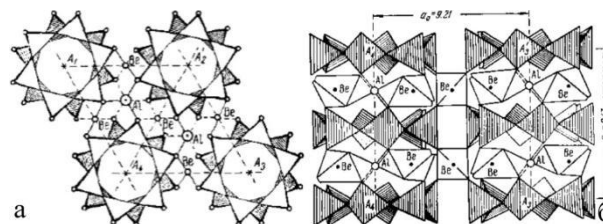


Рис. 1. Кристаллическая структура берилла: а – горизонтальная проекция; б – вертикальная проекция [2]

Кристаллическая структура берилла ($\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$) (рис. 1) представляет собой два кольцевых радикала, располагающихся один под другим, повернутых друг относительно друга. Ионы Al и Be располагаются между кольцевыми радикалами, однако, не на одном уровне с ними, а между слоями колец. Ионы Al находятся в шестерном, а ионы Be – в четверном окружении ионов кислорода [6]. Параметры ячейки $a_0 = 9,21$; $c_0 = 9,17$ [2]. Характерной особенностью структуры берилла являются широкие, пустые каналы, проходящие через центры колец. Поскольку эти каналы для большинства катионов велики, одновременно с ними в каналах появляются «распорки» из молекул НОН, не позволяющие катионам «болтаться». Известно, что содержание воды в структуре природного берилла колеблется в пределах 3%. Молекулы воды располагаются в позициях гексагонального канала структуры и находятся только в одной ориентации – плоскость молекулы воды перпендикулярна оси c структуры. По данным Дилакторского выявлен

высокотемпературный характер содержания воды, которая выделяется при температурах 780 – 936°C [3]. Именно удаление такой воды из структуры берилла может приводить к образованию ориентированных трещин и соответственно сформировать новый оптический эффект.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальной работы из общей массы бериллов Малышевского месторождения были выбраны образцы, которые в дальнейшем подвергались обработке с целью задания им форм шлифованных пластин примерно одинаковых размеров, пригодных для проведения исследований.

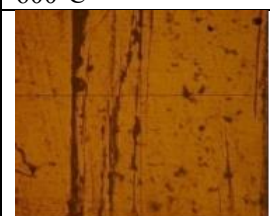
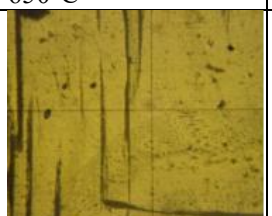
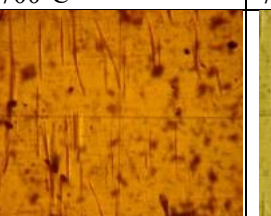
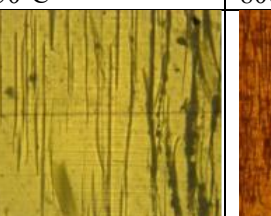
Для нагрева природных бериллов использовалась муфельная печь с резистивным нагревом СНОЛ 12/16, позволяющая контролировать температуру

нагрева в диапазоне до 1600°C. Была проведена серия экспериментов по термообработке природных бериллов в окислительной и восстановительной средах в диапазоне температур 600–800°C с интервалом 50°C.

По результатам стереологического анализа и микроскопии установлено, что ориентированные трещины в структуре исходных бериллов, а, следовательно, и эффект иризации, отсутствуют. А также возникновение данного оптического эффекта и разрушения структуры бериллов в результате термообработки в окислительной среде не наблюдается.

В таблице 1 представлены петрографические шлифы (|| оси c) термообработанных в восстановительной атмосфере в диапазоне температур 600-800°C природных бериллов. Скорость нагрева составила 10°C/мин.

Таблица 1. Шлифы термообработанных бериллов в температурном диапазоне 600 - 800°C .

600°C	650°C	700°C	750°C	800°C
				

При термообработке в восстановительной среде и температурном диапазоне 600°C - 700°C отмечается появление мелких, хаотично расположенных друг относительно друга параллельных трещин. Плотность трещин незначительная, а в самих бериллах наблюдается слабо проявленный эффект иризации.



Рис. 2. Образец берилла до и после термообработки при 750°C в восстановительной среде

В бериллах, термообработанных при повышенных температурах - 750°C и так же в восстановительной среде появляется густая сеть параллельных трещин, отмечается возникновение наиболее выраженного эффекта иризации (рис. 2).

При более высоких температурах нагрева происходило сильное растрескивание и разрушение образцов.

Вторая часть исследований посвящена изучению влияния ориентации образцов относительно оптической оси кристаллов на иризирующий эффект. Были исследованы шлифы термообработанных и нетермообработанных образцов берилла при наилучших условиях термообработки, ориентированных в различных направлениях относительно главной оптической оси кристалла.

Результаты данного эксперимента приведены на рисунке 3:

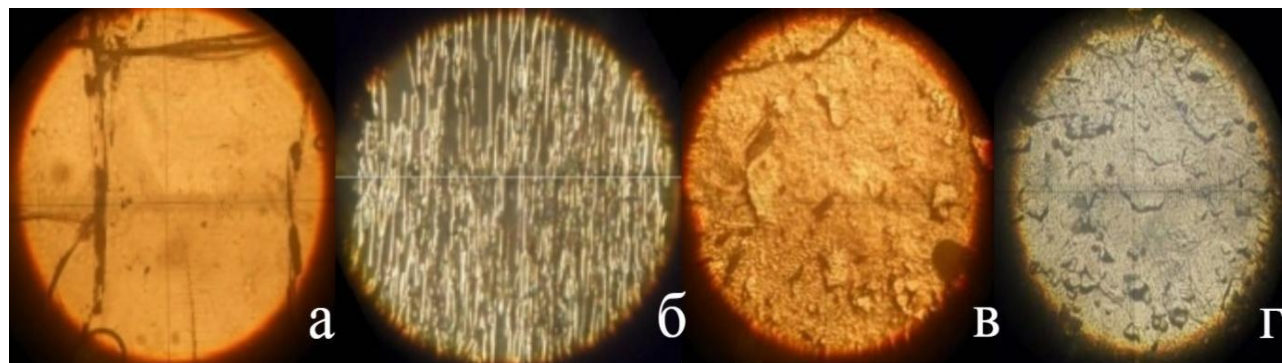


Рис. 3. Шлиф берилла, ориентированный перпендикулярно (а, б) и параллельно (в, г) граням пинакоида (соответственно, || и $\perp$ оси c): а, в – до термообработки; б, г – после термообработки

Таким образом, по проведённому эксперименту можно сделать вывод, что при термообработке происходит хрупкое разрушение, образуется сеть параллельных друг другу трещин, ориентированных перпендикулярно главной оптической оси. Это условие и является причиной возникновения оптического эффекта иризации.

Определяющую роль в процессе наведения иризирующего эффекта в бериллах играет

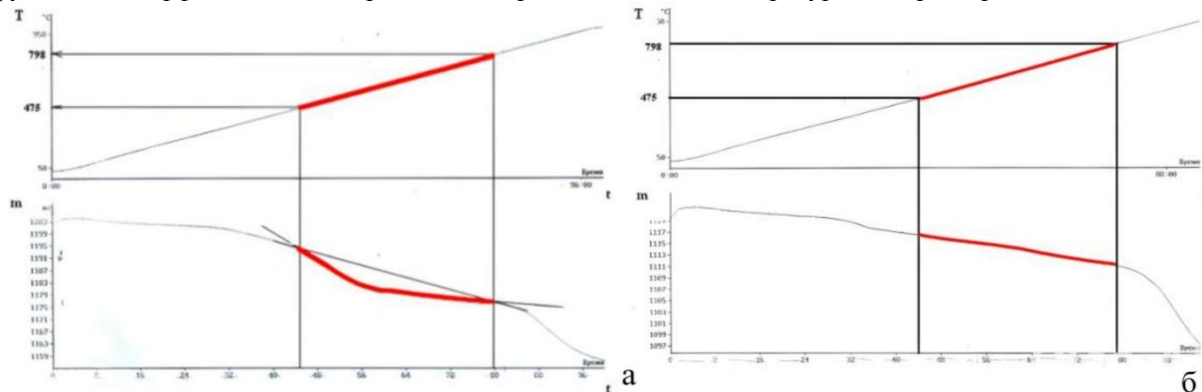


Рис. 4. Дифференциально-термический анализ, проведенный: а – в восстановительной; б – в окислительной атмосфере.

По результатам дифференциально-термического анализа установлено, что в интервале температур 475–800 °C в восстановительной среде (рис. 4а) происходит скачкообразное изменение массы. При этих температурах происходит удаление молекул воды из каналов структуры и, соответственно, образуются трещины. Установлено, что масса бериллов уменьшается приблизительно на 3 %, что по литературным данным соответствует процентному содержанию воды в кристалле и подтверждает предположение о том, что образование трещин происходит за счёт удаления гидроксогрупп из каналов структуры. В окислительной атмосфере (рис. 4б) этого не отмечается.

Изучение результатов проведённых экспериментов позволило установить, что эффект иризации появляется при термообработке в восстановительной среде. В окислительной среде он отсутствует. Скорее всего, в восстановительной среде происходит интенсивная дегидратация за счёт связывания гидроксогрупп из гексагональных каналов структуры берилла. Вероятно, процесс в восстановительной атмосфере идёт следующим образом: $2\text{OH}^- + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (рис. 5).

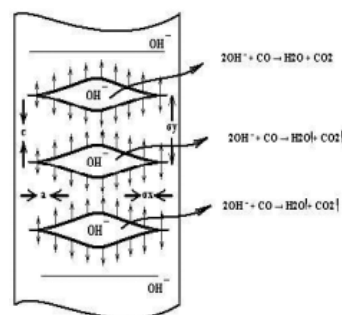


Рис. 5. Схематическое представление процесса дегидратации в каналах структуры природных бериллов при термообработке [3].

С целью определения причин возникновения ориентированных трещин, была приближенно рассчитана энергия кристаллической решетки путем суммирования энергетических коэффициентов, составляющих кристалл ионов по А. Е. Ферсману: $U_{\text{кДж/моль}} = 1071,5 \sum \text{ЭК}$. Ферсман предложил вычислять энергетическую константу (ЭК) иона по его «энергетическому взносу» в кристаллическую решетку. Для катионов используется следующая формула: $\text{ЭК} = \frac{W^2}{2R} \cdot 0,75(R + 0,2)$, где W – валентность, а R – радиус иона.

Таблица 2. Расчет энергетической константы

Ион	Радиус иона, Å	Энергетическая константа
Be^{2+}	0,34	2,38
Al^{3+}	0,57	4,56
Si^{4+}	0,39	9,07
O^{2-}	1,40	1,71

Признавая весьма грубый, ориентировочный характер оценок U кристаллов в рамках данного метода, тем не менее, был выбран именно он, так как метод удобен при массовых вычислениях и применим

к соединениям любой сложности состава и структуры, поскольку не требует знания констант Маделунга, коэффициентов межатомного отталкивания и других параметров, используемых в

более строгих современных методах (в том числе, квантово-механических) расчета энергии решетки.

Расчет энергии связи атомов, расположенных в плоскостях, параллельных и перпендикулярных граням пинакоида:

$$U_{\text{паралл1}} (\text{Be, O, Al}) = 1071,5(2,38*3 + 4,56*2 + 1,71*18) = 50403,36 \text{ кДж/моль},$$

$$U_{\text{паралл2}} (\text{Si, O}) = 1071,5(9,07*6 + 1,71*18) = 91291,8 \text{ кДж/моль}$$

$$U_{\text{перпенд}} (\text{Be, Al, O, Si}) = 1071,5(2,38*3 + 4,56*2 + 9,07*6 + 1,71*18) = 108714,4 \text{ кДж/моль}.$$

Следует отметить, что полученные значения энергии связи между атомами являются приближёнными и не отражают реальных величин и могут учитываться как качественный расчёт.

Таким образом, $U_{\text{перпенд}} > U_{\text{паралл1}}$, 2. Следовательно, при возникновении термической нагрузки в первую очередь разрушаются связи между атомами с меньшими значениями энергии связи. В данном случае происходит разрушение связей в

плоскостях, параллельных граням пинакоида (перпендикулярных главной оптической оси кристалла). А, следовательно, именно в этих направлениях происходит образование трещин.

В термообработанных бериллах наблюдается поляризация света, обусловленная отражением и преломлением света от параллельных микротрещин. Это можно объяснить по аналогии с оптической стопой Столетова: стопа представляет собой набор плоскопараллельных пластин, расположенных так, что нормали к рабочим плоскостям составляют с осью проходящего светового пучка приблизительно угол Брюстера. При увеличении числа границ раздела качество Q такого частичного поляризатора увеличивается. В оптической стопе используется m пластин (трещин). При их брьюстеровском расположении $Q_m = \frac{(n^2+1)^{4m} - (2n)^{4m}}{(n^2+1)^{4m} + (2n)^{4m}}$, где n – показатель преломления.

Таблица 3. Определение качества частичного поляризатора

n	T, °C	m	Q
1,57	600	6	0,827
	650	12	0,982
	700	18	0,998
	750	29	0,999
	800	45	1

Таким образом, чем больше трещин в структуре термообработанных бериллов, тем сильнее поляризуется свет при отражении и преломлении его от сети параллельных микротрещин.

Приведенные выше экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Установлено, что наилучшим диапазоном температур для наведения эффекта иризации является диапазон в пределах 700–750°C. При более высоких температурах происходит разрушение образцов, при более низких – эффект иризации проявляется слабо.

2. Термообработку целесообразнее проводить в восстановительной среде, т.к. в окислительной среде эффекта иризации не возникает.

3. Трещины, возникающие при термообработке, ориентированы параллельно грани пинакоида, т.к. плоскости молекул воды, удаляющихся в результате термообработки, ориентированы перпендикулярно главной оптической оси.

4. В термообработанных образцах происходит многократное отражение и преломление света, что является причиной возникновения поляризации и радужного жемчужно-серого перелива – иризации.

Заключение

Таким образом, в результате проведенной работы, была разработана методика, позволяющая получать из низкокачественных кристаллов берилла его высокодекоративные разновидности.

Список литературы

1. Александров А.В., Потапов В.Д. «Основы теории упругости и пластичности». Москва. Высшая школа, 1990. – 400 с.
2. Бетехтин А.Г. Курс минералогии : учебное пособие. – М. : КДУ, 2007. – 721 с.
3. Пушаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. Москва «Недра». 1986. – 159 с.
4. Лосев В.В., Королева Е.Н. Физика света и цвета: учебное пособие. — 2-е изд., перераб. — Москва : МИЭТ, 2008. — 160 с.
5. Ищенко Е.Ф., Соколов А.Л. Поляризационная оптика. Учебное пособие для ВУЗов. Москва. Издательство МЭИ. 2005. – 336 с.
6. Эванс Р.К. «Введение в кристаллохимию». Москва–Ленинград : Госхимиздат, 1948. – 368 с.

УДК 666.266.6: 543.424.2

Бакаева А.В., Бутенков Д.А., Стрекалов П.В., Симоненко Н.П., Петрова О.Б.

Стеклокерамика на основе оксохлоридных свинцово-теллуридных стёкол

Бакаева Анна Витальевна – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов; bakaevanna@mail.ru;

Стрекалов Павел Викторович – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;

Петрова Ольга Борисовна – д. х. н., профессор кафедры химии и технологии кристаллов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Бутенков Дмитрий Андреевич – м.н.с. лаборатории высокочистых веществ;

Симоненко Николай Петрович – к. х. н., с.н.с. лаборатории химии легких элементов и кластеров;

ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова» Российской академии наук,

Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, дом 31.

В данной статье рассматриваются первые наработки по получению кристаллической фазы хлорида свинца путем термической обработки оксохлоридных свинцово-теллуридных стёкол-прекурсоров. Образование кристаллической фазы хлорида свинца подтверждается методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: оксохлоридная свинцово-теллуридная стеклокерамика, хлорид свинца, комбинационное рассеивание света

Glass-ceramics based on oxochloride lead-tellurite glassesBakaeva A.V.¹, Butenkov D.A.², Strekalov V.P.¹, Simonenko N.P.², Petrova O.B.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

In this article, the first steps toward making crystalline phase of lead chloride by thermal treatment of oxochloride lead-tellurite precursor glasses are considered. The formation of the lead chloride crystalline phase is confirmed by X-Ray Diffraction analysis and Raman spectroscopy.

Key words: oxochloride lead-tellurite glass-ceramics, lead chloride, Raman scattering

Введение

Перспективными материалами для среднего инфракрасного (СИК) диапазона являются различные галогениды тяжёлых металлов, в частности кристаллы хлорида свинца. Его преимущества заключаются в малых значениях энергии фононов (180 см^{-1}), широком спектральном окне прозрачности ($0,3 - 20\text{ мкм}$), коммерческой доступности. Вместе с тем, хлорид свинца обладает рядом недостатков – гигроскопичность, неудовлетворительные механические свойства и недостаточная ёмкость для ионов-активаторов [1, 2]. Этих недостатков лишены оксогалогенидные стёкла и стеклокристаллические материалы (СКМ) на их основе.

Стеклокристаллические материалы сочетают в себе привлекательные свойства стекол, с их хорошими механическими и эксплуатационными свойствами, и кристаллов, обладающих прекрасными спектрально-люминесцентными свойствами. При этом практически отсутствует информация о стеклокристаллических материалах, содержащих кристаллическую фазу хлорида свинца [3].

Таким образом, целью данной работы является получение СКМ в системе $\text{PbCl}_2\text{-TeO}_2$ с преимущественной кристаллической фазой PbCl_2 , обладающей малой энергией фононов и, следовательно, превосходными люминесцентными характеристиками в СИК-диапазоне. При этом статочная кислородсодержащая стеклофаза будет защищать кристаллиты PbCl_2 от агрессивных воздействий окружающей среды, нивелируя главную

проблему кристаллического хлорида свинца – гигроскопичность.

Экспериментальная часть

Образцы стеклокерамики были получены путем термообработки стёкол-прекурсоров с общей формулой $x\text{PbCl}_2\text{-(100-x)TeO}_2$, где x варьировался от 10 до 50 мол.% с шагом 10 мол.%. Стёкла-прекурсоры синтезировались при 800 °C в течение 30 минут в закрытых корундовых тиглях в муфельной печи. Затем расплав отливался в стальные формы. В качестве исходных компонентов использовались реактивы чистотой не хуже ОСЧ.

Температуры термических обработок стёкол-прекурсоров выбирались на основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (термоанализатор SDT Q-600). С помощью рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Equinox 2000) была проведена расшифровка сформировавшихся в аморфной матрице кристаллических фаз. Для увеличения достоверности результатов идентификации кристаллических фаз была проведена спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС). Спектры КРС регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70 с модулем комбинационного рассеяния RAM II с диапазоном измерений $80\text{-}3500\text{ см}^{-1}$, оснащённым стандартным лазерным возбуждением с неодимовым лазером 1064 нм для максимального подавления флуоресценции.

На рис. 1. представлены результаты ДСК стёкол-прекурсоров. Дальнейшая термическая обработка образцов проводилась при температурах, соответствующих пикам кристаллизации стёкол-

прекурсоров (T_c). Данные значения температур выделены цветом на рис. 1.

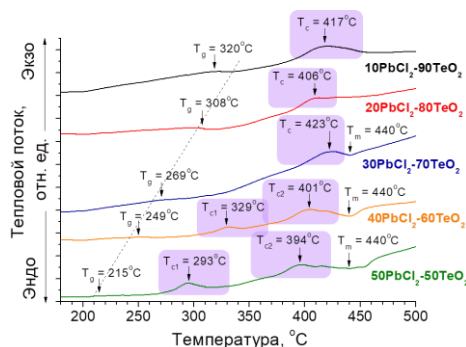


Рис. 1. Результаты ДСК стёкол-прекурсоров в системе $PbCl_2-TeO_2$.

Далее была произведена серия термообработок стёкол с длительностями 1, 2, 5 и 10 ч. Наиболее удачной длительностью термической обработки по данным РФА являлись 5 ч. На рис. 2 (а-ж) приведены данные РФА для полученных образцов стеклокерамики, а также расшифровка выпавших в стеклянной матрице кристаллических фаз. Идентификация состава кристаллических фаз производилась путем сравнения стандартных карточек возможных вариантов кристаллических соединений базы данных JCPDS-ICDD с дифрактограммами полученных образцов.

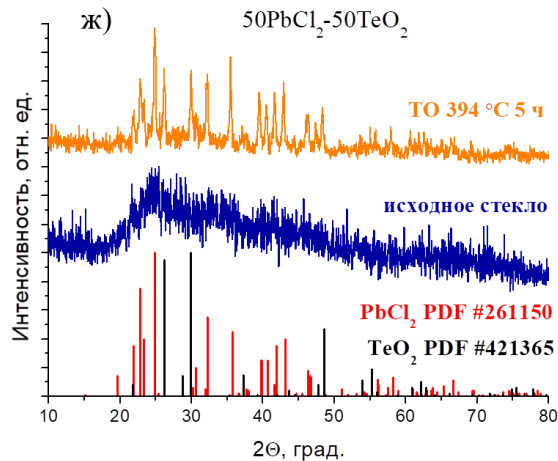
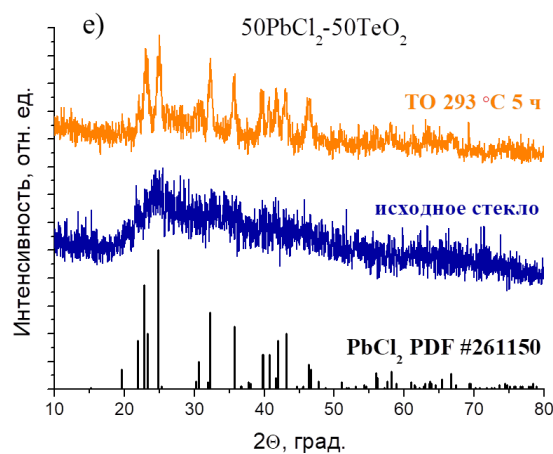
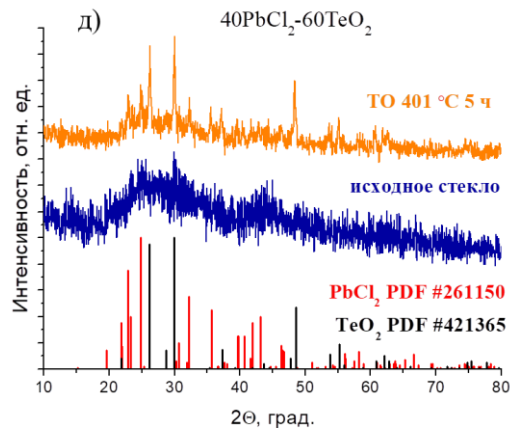
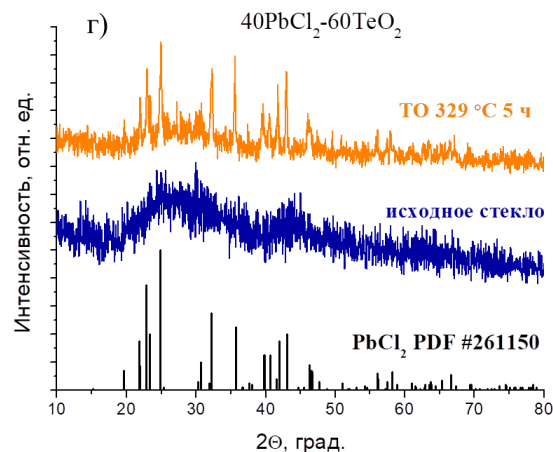
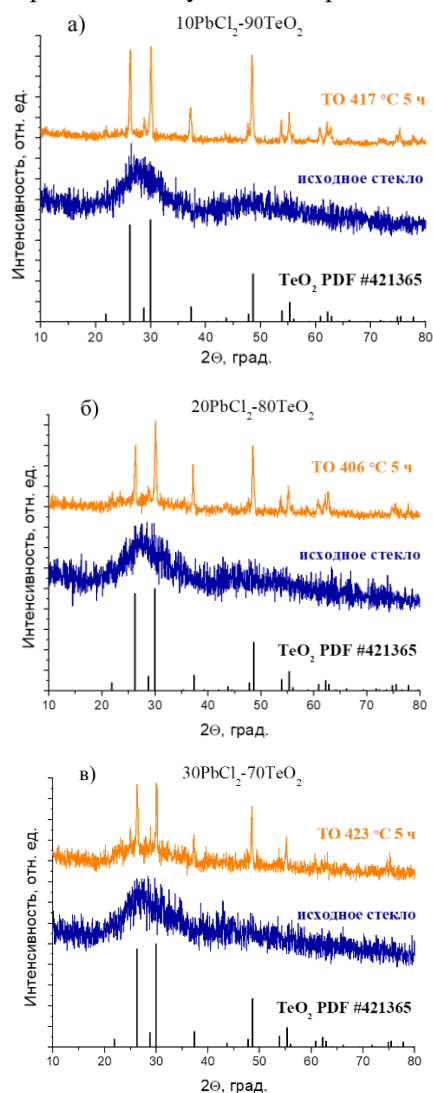


Рис. 2. Результаты РФА образцов стеклокерамики и стёкол-прекурсоров. Штрих-рентгенограммы были взяты из электронного каталога PCPDFWIN (база данных JCPDS-ICDD).

Было установлено, что в образцах, содержащих до 30 мол.% PbCl_2 включительно, кристаллизуется фаза TeO_2 (тетрагональная сингония, пространственная группа $P4_21_2$ (92), PDF #421365). В образцах с большим содержанием PbCl_2 (40 и 50 мол.%) при температуре, соответствующей низкотемпературному пику кристаллизации ($T_{c1} \approx 300\text{--}330^\circ\text{C}$) кристаллизуется фаза PbCl_2 (ромбическая сингония, пространственная группа $Pnam$ (62), PDF #261150). Однако при термообработке, соответствующей высокотемпературному пику кристаллизации ($T_{c2} > 400^\circ\text{C}$) – выпадает смесь фаз PbCl_2 и TeO_2 .

Для подтверждения того, что была получена стеклокерамика с фазами PbCl_2 и TeO_2 , для образцов содержащих 30, 40 и 50 мол.% PbCl_2 , была проведена спектроскопия КРС. Результаты приведены на рис. 3 (а-д). Интерпретация всех мод, наблюдаемых в спектрах КРС для стеклокерамики, представлена в таблице 1. Подробная интерпретация полос в спектрах КРС исходных стёкол была изложена в работе [4].

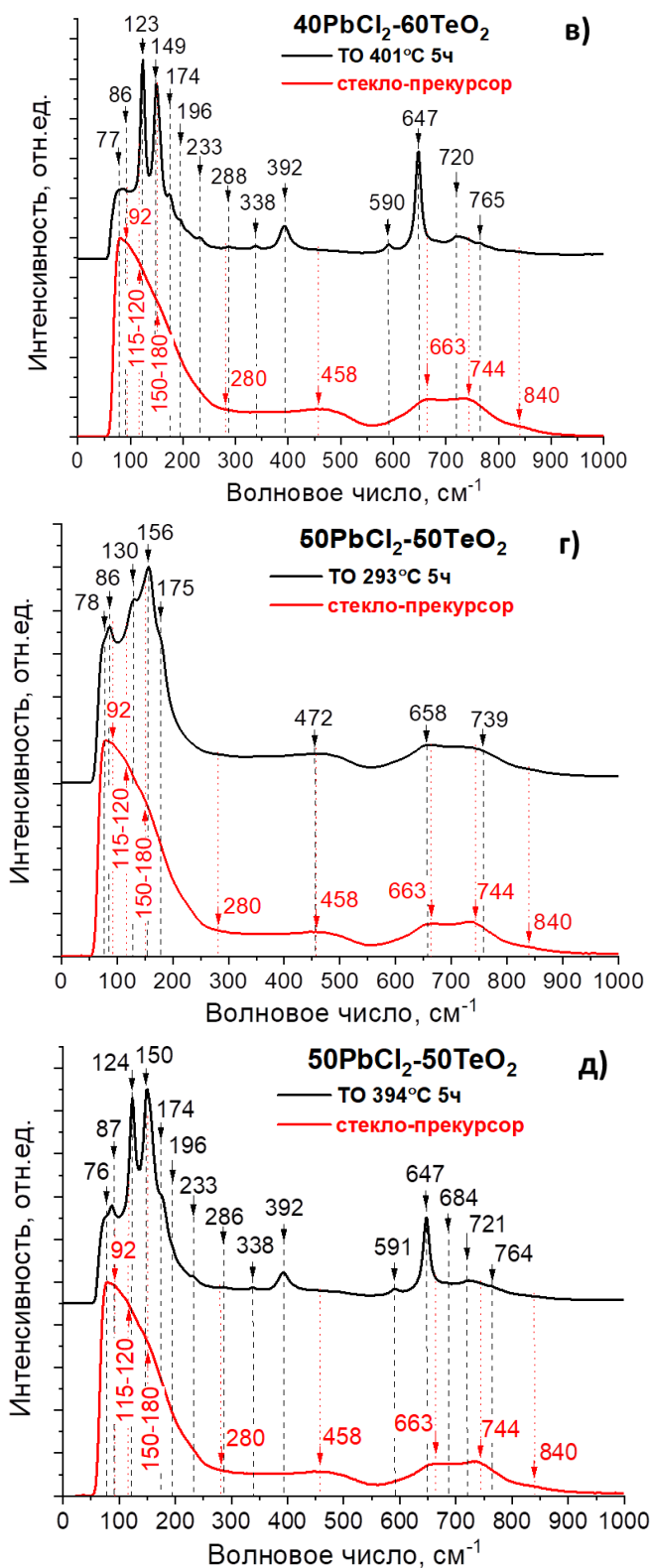
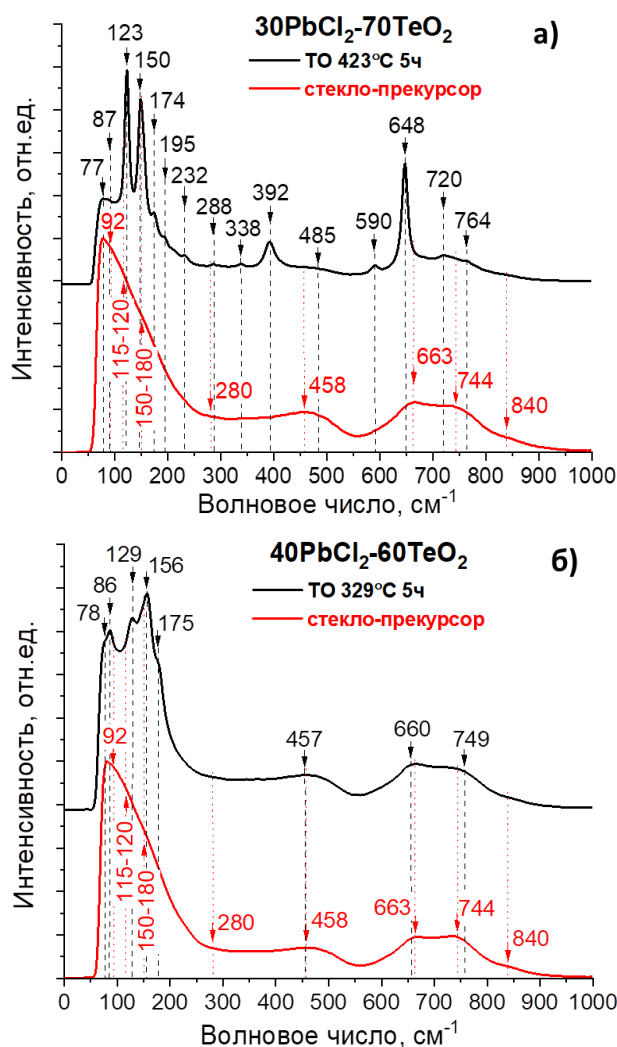


Рис. 3. Спектры КРС образцов стеклокерамики и стёкол-прекурсоров с обозначениями всех наблюдаемых мод.

Таблица 1. Интерпретация наблюдаемых в спектрах КР мод для образцов стеклокерамики.

Сдвиг частот КР, см ⁻¹	Интерпретация колебательных мод	Литературные данные
~76-78	Бозонный пик	[5], [6]
~86-87	Колебания анионов Cl ⁻ в PbCl ₂	[5]
~123-124	Растягивающие (валентные) колебания связей Te–O в тригональных бипирамидах (т.б.) TeO ₄	[7], [8]
~129-130	Растягивающие колебания связей Pb–Cl	[5]
~149-150	Растягивающие колебания связей Te–O в т.б. TeO ₄	[7], [8]
~156, ~174-175	Валентные и изгибные (деформационные) колебания связей Pb–Cl	[5]
~195-196	Колебания связей O–Te–O и (или) Te–O в т.б. TeO ₄	[7]
~232-233	Колебания тригональных пирамид (т.п.) TeO ₃ с немостиковыми атомами кислорода (н.а.к.) и (или) связей Te–O–Pb	[9]
~286-288	Изгибные колебания т.п. TeO ₃ с двумя или тремя н.а.к.	[8]
~338	Изгибные колебания т.п. TeO ₃ с двумя или тремя н.а.к.	[8]
~392	Растягивающие колебания связей Te–O в т.б. TeO ₄	[7], [8]
~457, ~472, ~485	Изгибные и растягивающие колебания связей Te–O–Te или O–Te–O	[7], [8]
~590-591	Растягивающие колебания связей Te–O в т.б. TeO ₄	[7], [8]
~647-648, ~658-660	Растягивающие колебания связей Te–O в т.б. TeO ₄	[8]
~684	Растягивающие колебания между атомом теллура и н.а.к.	[6], [8]
~720-721	Колебания при изгибе связей Te–O в т.п. TeO ₃	[8]
~739, ~749	Асимметричные растягивающие колебания между атомом теллура и двумя н.а.к. (O–Te–O) в т.п. TeO ₃	[6], [8], [9]
~764-765	Колебания при изгибе связей Te–O в т.п. TeO ₃	[6], [8]

Как известно, низкочастотную область до 300 см⁻¹, приписывают колебательным модам, связанным с атомами тяжелых металлов, и галогенидными соединениями с преимущественно ионным характером связей. Также в этом диапазоне располагается бозонный пик. Высокочастотную область свыше 300 см⁻¹, в основном приписывается колебаниям теллур-кислородных структурных группировок [5]. Рассматривая спектры КРС на рис. 3, видно, что все спектры, принадлежащие образцам стеклокерамики, сильно отличаются от спектров исходных стёкол.

На рис. 3 (а) представлен спектр КРС для образца с кристаллической фазой TeO₂. Видно, что основная часть пиков в образце стеклокерамики принадлежит колебаниям тригональных бипирамид TeO₄. Это еще раз подтверждает данные РФА, о том, что в матрице стекла осаждаются кристаллиты оксида теллура.

На рис. 3 (б) и (г) представлены образцы стеклокерамики, в которых кристаллизуются фаза хлорида свинца. Видно, что в низкочастотных областях обоих спектров располагаются пики, принадлежащие колебаниям связей Pb–Cl. При этом высокочастотные области спектров практически не отличаются от спектров исходных стёкол. Это указывает, на то, что в данных образцах кристаллиты PbCl₂ находятся в оксидной теллуридной аморфной матрице. В отличие от рис. 3(в) и (д), на которых представлены образцы, в которых по данным РФА присутствуют как кристаллиты PbCl₂, так и TeO₂. Заметно, что в данных спектрах меняется также и высокочастотные области, что указывает, на

присутствие кристаллитов TeO₂. При этом в низкочастотной области также присутствуют колебания связей Pb–Cl, которые накладываются на колебания, принадлежащие теллур-кислородным структурным единицам.

В целом, можно сказать, что данные рентгенофазового анализа подтверждают данные спектроскопии комбинационного рассеивания света.

Заключение

Были получены первые наработки по получению кристаллической фазы PbCl₂ в оксидной аморфной матрице путем термической обработки стёкол-прекурсоров в системе PbCl₂–TeO₂. На основе данных РФА были идентифицированы полученные кристаллические фазы. С помощью спектроскопии КРС подробно исследована структура образцов стеклокерамики. Показано насколько изменяется спектр исходного стекла после его термической обработки. В дальнейшем планируется получение более качественных образцов стеклокерамики, в том числе легированных ионами редкоземельных элементов, а также подробное исследование их механических и спектрально-люминесцентных свойств.

Аналитические исследования методами ДСК и КРС были выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА.

Список литературы

1. Brown E., Hömmerich U., Bluiett A.G., Trivedi S.B., Zavada J.M. Synthesis and spectroscopic properties of neodymium doped lead chloride // *Journal of Applied Physics*. 2007. V. 101. № 11. P. 113103.
2. Basiev T.T., Danileiko Y.K., Dmitruk L.N., Galagan B.I. et al. The purification, crystal growth, and spectral-luminescent properties of $\text{PbCl}_2\text{:RE}$ // *Optical Materials*. 2004. V. 25. № 3. P. 295–299.
3. Pisarska J., Lisiecki R., Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W. et al. Influence of PbX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) content and thermal treatment on structure and optical properties of lead borate glasses doped with rare earth ions // *Optica Applicata*. 2010. V. 40. № 2. P. 351–358.
4. Василенкова А.М., Бутенков Д.А., Петрова О.Б. Исследование структуры оксохлоридных свинцово-теллуридных стёкол методом комбинационного рассеивания света // *Успехи в химии и химической технологии*. 2024. Т. 38. № 7 (286). С. 98–100.
5. Butenkov D., Bakaeva A., Runina K., Krol I., Uslamina M. et al. New Glasses in the $\text{PbCl}_2\text{--PbO--B}_2\text{O}_3$ System: Structure and Optical Properties Chloride // *Ceramics*. 2023. V. 6. № 3. P. 1348–1364.
6. Vani P., Vinitha G., Naseer K.A., Marimuthu K., Durairaj M. et al. Thulium-doped barium tellurite glasses: structural, thermal, linear, and non-linear optical investigations // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021. V. 32. P. 23030–23046.
7. Sekiya T., Mochida N., Ohtsuka A., Tonokawa M. Normal vibrations of two polymorphic forms of TeO_2 crystals and assignments of Raman peaks of pure TeO_2 glass // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1989. V. 97. № 1132. P. 1435–1440.
8. El Agammy E.F., Doweidar H., El-Egili K., Ramadan R. Structure of $\text{PbF}_2\text{--TeO}_2$ glasses and glass-ceramics // *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. V. 9. № 3. P. 4016–4024.
9. Fong W.L., Baki S.O., Arifin N.M., Manso Y., Nazri A. et al. Structural, thermal and optical properties of rare earth doped lead-tellurite oxide glasses // *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*. 2021. V. 81. № 2. P. 52–58.

УДК 54.064

Воронина Е.Н., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х.

Разработка методологии анализа примесной чистоты тепловых узлов установок для проведения высокотемпературных процессов

Воронина Елена Николаевна – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов; lenavoronina8@gmail.com.

Можевитина Елена Николаевна – к.х.н., доцент кафедры химии и технологии кристаллов;

Аветисов Игорь Христофорович – д.х.н., заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрена возможность изготовления на основе образцов из углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ) «Хардкарб ТВГ» коллектора фоновых примесей для анализа примесной чистоты тепловых узлов установок для проведения высокотемпературных процессов.

Ключевые слова: примесная чистота тепловых узлов установок, коллектор фоновых примесей, экстракция примесей, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Development of a methodology for analyzing the purity of thermal units of installations for high-temperature processes

Voronina E.N., Mozhevitina E.N., Avetisov I. Kh.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the possibility of manufacturing a background impurity collector based on a sample of the carbon-carbon composite material (CCM) «Hardcarb» TVG for analyzing the impurity purity of thermal units of equipment for carrying out high-temperature processes.

Key words: impurity purity of thermal units of equipment, background impurity collector, extraction of impurities, inductively coupled plasma mass spectrometry

Введение

Одним из ключевых требований, предъявляемых к функциональным материалам устройств электроники и фотоники, является их степень чистоты (примесная чистота) по неконтролируемым примесным элементам [1]. Степень чистоты функционального материала зависит от чистоты исходных веществ, используемых в процессе получения функционального материала, наличия фоновых примесей тепловых узлов установок для проведения высокотемпературных процессов, общей гигиены производства и т.д. Часть перечисленных источников неконтролируемых загрязнений можно минимизировать использованием высокочистых веществ и проведением входного контроля, а также организацией работы в соответствии с требованиями стандартов, регламентирующих принципы работы в чистых помещениях [2]. Однако осуществление контроля фоновых примесей тепловых узлов установок является непростой задачей, которая зачастую решается проведением последовательных синтезов функциональных материалов с последующим проведением примесного анализа полученных образцов. Описанный способ контроля зачастую связан с большими материальными затратами, обусловленными тратой высокочистых исходных веществ, электроэнергии и т.д.

В настоящей работе предложен способ, позволяющий оценить уровень фоновых примесей тепловых узлов установок для проведения высокотемпературных процессов, а также исследовать поведение фоновых примесей без использования высокочистых исходных веществ. Предложенный способ реализуется следующим образом: в камеру установок для проведения высокотемпературных процессов устанавливаются

специальным образом подготовленные объекты, которые служат коллекторами фоновых примесей тепловых узлов, примесный состав которых после проведения высокотемпературного процесса контролируется высокочувствительным многоэлементным физико – химическим методом анализа, например масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) или атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Упомянутые коллекторы фоновых примесей должны обладать прочностью, выдерживать нагрев в вакууме без изменения фазового состава, и самое главное иметь собственный низкий уровень примесных элементов. В данной работе показана возможность использования в качестве коллекторы фоновых примесей образцов, изготовленных из углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ) «Хардкарб ТВГ» (ООО «ГазМеталлоКомплект»), который обладает необходимыми физико-механическими свойствами (Таблица 1).

Таблица 1. Физико-механические свойства УУКМ «Хардкарб ТВГ» [3]

Свойство	Ед. измерений	Значение
Открытая пористость	%	9-12
Предел прочности на сжатие вдоль волокон	МПа	62-91
Предел прочности при сдвиге вдоль волокон	МПа	8-10
Температура отжига	°C	2000
Зольность	мкг/г	< 20

Экспериментальная часть

Образцы, изготовленные из УУКМ «Хардкарб ТВГ», представляли собой прямоугольные параллелепипеды, длина, ширина и высота которых

составляла 15 мм, 15 мм и 8 мм, соответственно (рис. 1).

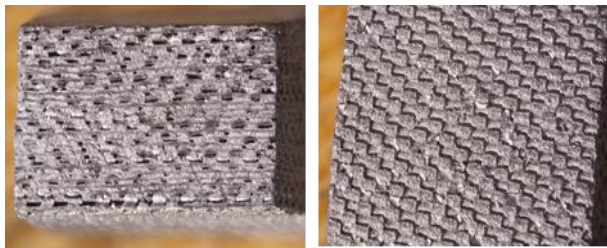


Рис. 1 Внешний вид образца из УУКМ «Хардкарб ТВГ»

С целью исследования возможности получения коллекторов фоновых примесей на основе образца из УУКМ «Хардкарб ТВГ» была проведена серия последовательных экстракций примесных элементов. Экстракцию осуществляли в помещении лабораторного типа, соответствующем классу чистых помещений ИСО 6. Для экстракции использовали смесь высокочистых концентрированных кислот ($V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{HCl}} = 1:3$). Высокочистую азотную (HNO_3) и хлористоводородную (HCl) кислоты очищали проведением поверхностной дистилляции (BSB-939-IR, Berghof, Германия) соответствующих кислот квалификации ОСЧ. Экстракцию примесей проводили в полипропиленовых пробирках. К навеске образца из УУКМ «Хардкарб ТВГ» массой ~ 2 г добавляли ~ 10 мл смеси высокочистых концентрированных кислот, после чего пробирку устанавливали в ультразвуковую ванну и проводили экстракцию примесей при температуре 80°C в течение 1 часа. После охлаждения раствора до комнатной температуры полученный раствор разбавляли деионизованной водой с сопротивлением $18,2 \text{ МОм}\cdot\text{см}$ (Aquapuri 5 – 551 series, YOUNG IN Chromass, Южная Корея) при примесной чистоте не менее 99,99999 мас.% (по 68 элементам) и анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). После каждого этапа экстракции образцы УУКМ «Хардкарб

ТВГ» промывали деионизованной водой от остатков смеси кислот, затем добавляли в пробирку 10 мл деионизованной воды, устанавливали на ультразвуковую ванну при температуре 80°C и выдерживали в течение 1 часа. Данный этап повторяли 3 раза, после чего образцы сушили в вакуумном сушильном шкафу, а затем приступали к следующей экстракции.

Аналитические измерения проб методом МС-ИСП проводили на масс-спектрометре NexION 300D (Perkin Elmer, США). Масс-спектрометр был оснащен распылительной камерой и коническим распылителем, изготовленными из перфторалкоксидных полимеров (ПФА), платиновым инжектором и конусами. В процессе измерений использовали следующие параметры работы прибора: мощность подводимая к плазме 1450 Вт, расход аргона через небулайзер 0,96 л/мин, расход плазмообразующего газа 15 л/мин, число реплик 1. Исследование примесного состава конструкционных материалов проводили с использованием обзорного методом TotalQuant [4], позволяющим определять концентрации 68 элементов за один аналитический акт. Устранение полиатомных наложений осуществляли с помощью столкновительной ячейки, которая заполнялась инертным газом (гелием – He). Сталкиваясь с молекулами инертного газа, полиатомные ионы теряют значительную часть кинетической энергии, что приводит к невозможности преодоления потенциального барьера данное явление лежит в основе кинетического режима работы прибора (KED – kinetic energy discrimination) [5]. Расход гелия в процессе измерений составлял 4,6 мл/мин.

Анализ содержания примесных элементов в растворе, полученном после проведения первой экстракции, позволил установить, что концентрации Al, Si, Ca, Ti, Fe, Zr и W в образце из УУКМ «Хардкарб ТВГ» имели максимальные значения и составляли от $1,0 \cdot 10^{-5}$ мас.% до $1,5 \cdot 10^{-4}$ мас.% (рис. 2).

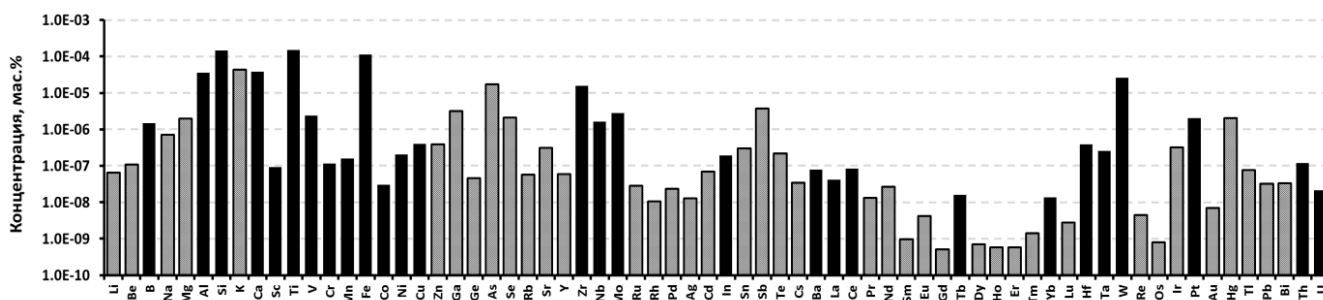


Рис. 2 Концентрация примесных элементов в образце из УУКМ «Хардкарб ТВГ» по результатам первой экстракции. Черными барами указаны измеренные концентрации, серыми барами – пределы обнаружения

Результаты анализов серии растворов, полученных после последовательной экстракции примесных элементов из образца из УУКМ «Хардкарб ТВГ», указывают на то, что некоторые примесные элементы, например вольфрам, удаляются из образца при проведении двухкратной экстракции при описанных выше условиях (рис. 3). После третьей экстракции концентрация вольфрама в растворе

оказывается ниже предела его обнаружения методом МС-ИСП. Группа элементов, включающая цирконий, удаляется после проведения трех последовательных экстракций. Концентрация данных элементов также оказывается ниже предела их обнаружения методом МС-ИСП. В образце также присутствуют элементы, содержание которых снижается от экстракции к

экстракции и выходит на постоянный уровень. К таким элементам, например, относится алюминий.

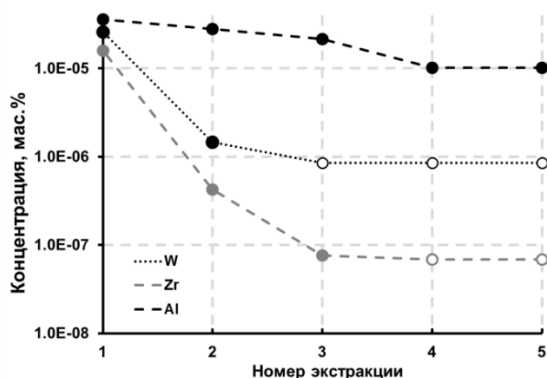


Рис. 3 Концентрация Al, Zr и W в образце из УУКМ «Хардкарб ТВГ» по результатам последовательно проведенных экстракций.

Маркерами с заливкой указаны измеренные концентрации, маркерами без заливки – пределы обнаружения

На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что пяти последовательно проведенных экстракций достаточно для извлечения из образца из УУКМ «Хардкарб ТВГ» большинства примесных элементов или вывода их содержания на постоянный уровень.

Заключение

Полученные в данной работе результаты указывают на то, что на основе образцов из УУКМ «Хардкарб ТВГ» путем проведения

последовательных экстракций, могут быть успешно изготовлены коллекторы фоновых примесей для анализа примесной чистоты тепловых узлов установок для проведения высокотемпературных процессов.

Авторы выражают благодарность Национальной аналитической сертификационной лаборатории (НАСЛ) высокочистых веществ и материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в проведении аналитических исследований.

Список литературы

1. Высокочистые вещества / М. Ф. Чурбанов, А. Н. Колесников, А. Н. Туранов [и др.]. М.: Научный мир, 2018. 994 с.
2. ГОСТ Р ИСО 14644-1-2017. Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды.
3. ООО «ГазМеталлоКомплект» [Электронный ресурс]: сайт компании.- Таганрог: ООО «ГазМеталлоКомплект», 2012.- Режим доступа [// <https://gmkcargon.ru>] (дата обращения 09.04.2025).
4. Krzciuk K. Intelligent analysis of samples by semiquantitative inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technique: A review // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2015. V. 46, No. 4. P. 284 – 290.
5. Tanner S. D., Baranov V.I., Bandura D. R. «Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review», Spectrochim. Acta, Part B, 2002, V.57, P. 1361–1452.

УДК 666.11.01:543.421/.426

Елисеева А.А., Серкина К.С., Степанова И.В.

Синтез и спектрально-люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол, солегированных гольмием и тулием

Елисеева Александра Алексеевна – студент магистратуры; aleksa.eliseeva2002@gmail.com

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;

Степанова Ирина Владимировна – к.х.н., доцент кафедры ХТК.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Висмутгерманатные стекла обладают широкой полосой люминесценции в ближнем инфракрасном диапазоне (1100–1500 нм), обусловленной присутствием оптически активных центров на основе ионов висмута в низших валентных состояниях. Введение ионов редкоземельных элементов в структуру данных стекол позволяет расширить спектр люминесценции и улучшить характеристики материалов для создания широкополосных волоконных усилителей и лазерных источников. В данной работе исследовано влияние солегирования ионами гольмия и тулия на спектральные характеристики висмутгерманатных стекол.

Ключевые слова: висмутгерманатные стекла, гольмий, тулий, люминесценция

Synthesis and spectral luminescent properties of bismuth-germanate glasses codoped with holmium and thulium

Eliseeva A.A., Serkina K.S., Stepanova I.V

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Bismuth-germanate glasses have a wide luminescence band in the near-infrared range (1100–1500 nm) due to the presence of optically active centers based on bismuth ions in lower valence states. The introduction of rare earth element ions into the structure of these glasses makes it possible to expand the luminescence spectrum and improve the characteristics of materials for creating broadband fiber amplifiers and laser sources. In this paper, the effect of doping with holmium and thulium ions on the spectral characteristics of bismuth-germanate glasses is investigated.

Key words: bismuth-germanate glasses, holmium, thulium, luminescence

Введение

Стекла, легированные висмутом, и световоды на их основе привлекают особое внимание благодаря наличию характерной полосы люминесценции в ближней инфракрасной области. Данная полоса возникает из-за излучения висмутовых активных центров (ВАЦ). Ключевое свойство ВАЦ – люминесценция в диапазоне от 1,1 до 1,5 мкм, для которого не существует аналогов среди редкоземельных активаторов, что делает легированные висмутом стекла незаменимыми компонентами в современных оптических устройствах [1]. Спектр излучения стекол, легированных Ho^{3+} , лежит в области длин волн, превышающих 2 мкм, что дает возможность использовать данные устройства в медицине. Кроме того, в области 2,1–2,2 мкм находится локальный максимум пропускания атмосферы, что позволяет использовать такие лазеры в атмосферной оптической связи [2]. Ионы Tm^{3+} могут выступать как сенситизатор для висмутовых активных центров [3], а их собственная люминесценция лежит на границах спектрального диапазона люминесценции ВАЦ [4]. Данная работа посвящена синтезу и исследованию люминесцентных свойств висмутгерманатных стекол при различных концентрациях оксидов гольмия и тулия.

Экспериментальная часть

В ходе исследования были получены стекла составов $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}x\text{Ho}_2\text{O}_3/y\text{Tm}_2\text{O}_3$ при $x = 0,01; 0,05; 0,1$ мол. %, $y = 0,005; 0,025; 0,05$ мол. %. Дополнительно синтезирована серия стекол без

оксида тулия состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}x\text{Ho}_2\text{O}_3$ при $x = 0,01; 0,05; 0,1$ мол. %. Для упрощения записи составов образцы маркировали как $10\text{Bi-}85\text{Ge-}5\text{Na-}x\text{Ho-yTm}$. Порошки оксидов висмута, германия, гольмия, тулия и карбоната натрия спекали в корундовых тиглях в 2 этапа при температуре 730–750°C. Расплав выдерживали при температуре 1100°C в течение 30 минут, а затем отливали на металлическую подложку комнатной температуры. После остывания стекла отжигали при 350°C в течение 3 часов в муфельной печи для снятия напряжений. Отожженные образцы были отшлифованы и отполированы в виде плоскопараллельных пластин толщиной ~ 1–2 мм.

С готовых образцов были сняты спектры оптического поглощения в диапазоне 300–2700 нм с шагом 1 нм с помощью спектрофотометра JASCO модели V-770. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) снимали на ИК-Фурье спектрометре Bruker IFS 125HR с оригинальным люминесцентным модулем при комнатной температуре (источники возбуждения – лазерные диоды 520 нм и 808 нм, разрешение составляло 4 см^{-1}).

На спектрах поглощения (рис. 1а) в области 500 нм наблюдается плечо поглощения, которое характерно для висмутовых активных центров. Также наблюдаются пики поглощения с максимумами приблизительно на 417, 454, 536, 640 и 1950 нм. Полосы поглощения около 417, 454, 536 и 640 обусловлены переходами в ионах Ho^{3+} $^5\text{I}_8 \rightarrow ({}^5\text{G}_5, {}^3\text{G}_5)$, $^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{G}_6$, $^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{S}_2 + {}^5\text{F}_4$ и $^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{F}_5$, соответственно. Полоса на 1950 нм показывает переход $^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_7$,

который менее интенсивен по сравнению с остальными. Спектры поглощения солегированных ионами $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ образцов (рис. 1б) отличаются от спектров образцов, легированных только Ho^{3+} ,

наличием дополнительных полос поглощения на 790, 1210 и 1670 нм, соответствующих энергетическим переходам $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_3$ и $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$ иона Tm^{3+} .

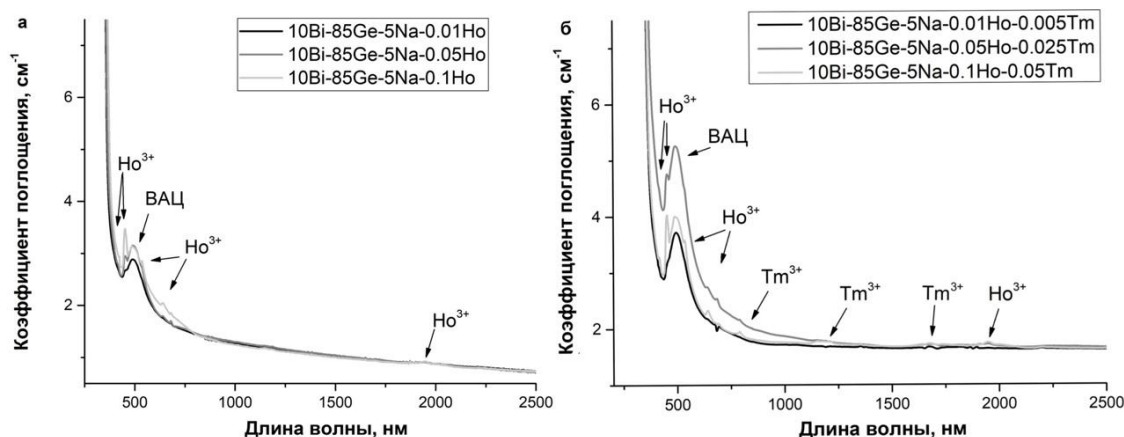


Рис.1. Спектры поглощения образцов состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}x\text{Ho}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}x\text{Ho}_2\text{O}_3/y\text{Tm}_2\text{O}_3$ (б)

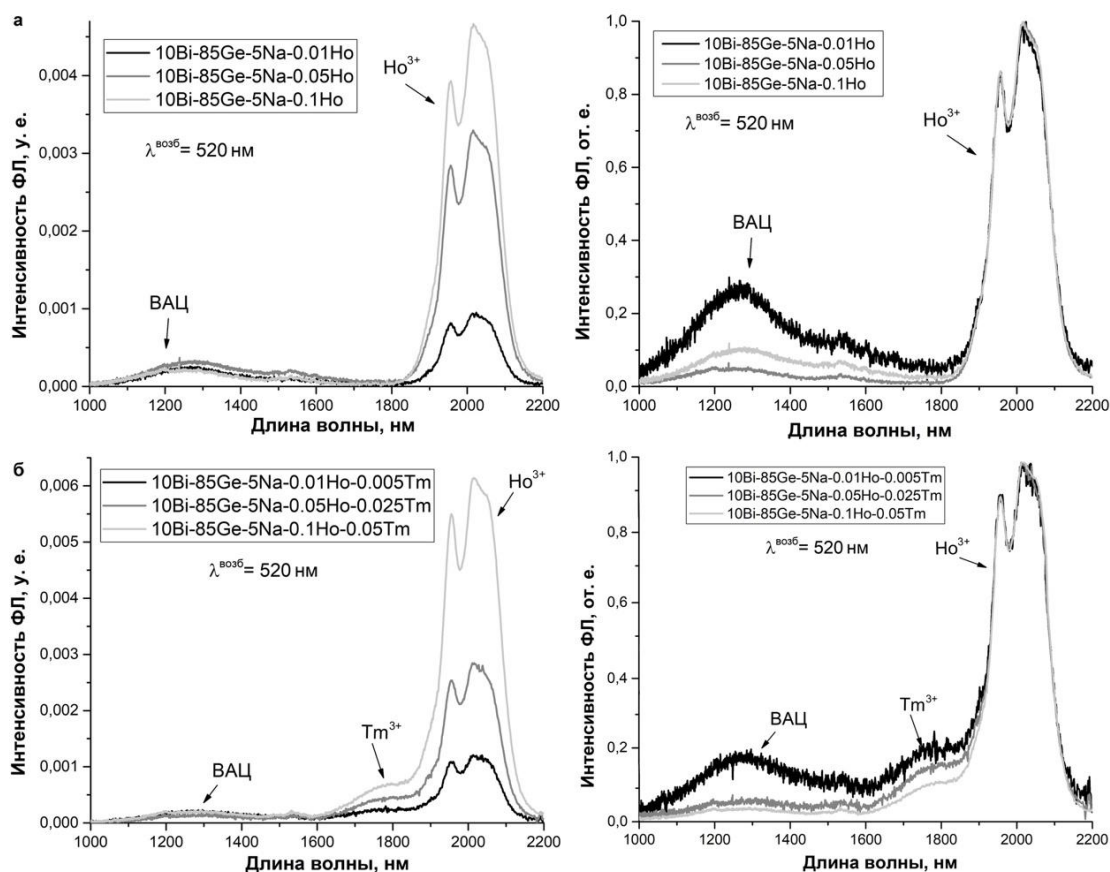


Рис.2. Спектры фотолюминесценции (слева) и нормированные спектры (справа) образцов состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}x\text{Ho}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}x\text{Ho}_2\text{O}_3/y\text{Tm}_2\text{O}_3$ (б) ($\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм)

Анализ спектров ФЛ образцов, легированных только Ho^{3+} , при длине волны возбуждения 520 нм (рис 2а, слева) показал люминесценцию на длине волны 2000 нм, соответствующую энергетическому переходу $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ в ионе Ho^{3+} [5]. Ее интенсивность увеличивается с увеличением концентрации ионов Ho^{3+} . Люминесценция БАЦ представлена широкой полосой в диапазоне 1050–1450 нм, ее интенсивность несколько снижается с увеличением концентрации

оксида гольмия, что хорошо видно на нормированных спектрах (рис.2а, справа). Можно предположить, что с ростом концентрации гольмия происходит перераспределение энергии возбуждения в пользу Ho^{3+} относительно БАЦ. На спектрах ФЛ солегированных ионами $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ образцов (рис. 2б, слева) наблюдается пик на 1800 нм, соответствующий переходу $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ в ионе тулия [4]. Поскольку длина волны возбуждения 520 нм является нетипичной для

Tm^{3+} , можно предполагать, что возбуждение ионов тулия происходит за счет переноса на них части энергии, поглощенной висмутовыми активными

центрами [3], что подтверждается некоторым снижением интенсивности люминесценции ВАЦ с ростом концентрации Tm^{3+} (рис.2б, справа).

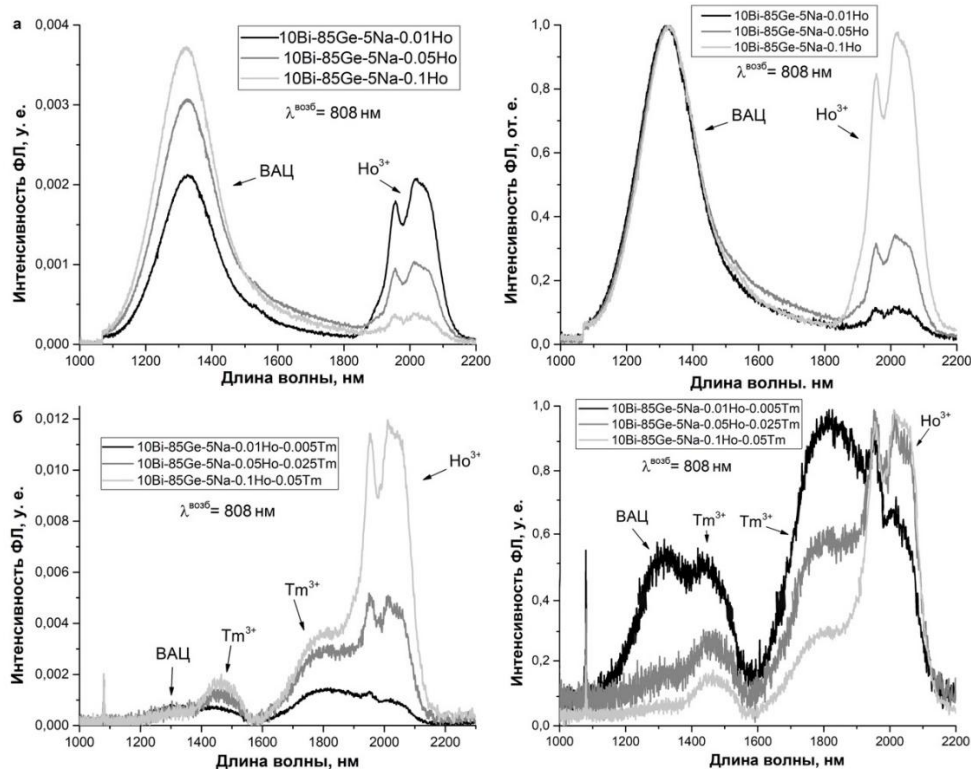


Рис.3. Спектры фотолюминесценции (слева) и нормированные спектры (справа) образцов состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-xHo}_2\text{O}_3$ (а) и $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-xHo}_2\text{O}_3/\text{yTm}_2\text{O}_3$ (б) ($\lambda_{\text{возб}} = 808 \text{ нм}$).

Анализ спектров ФЛ при длине волны возбуждения 808 нм (рис 3а, слева) показал, что люминесценция ВАЦ более интенсивна, чем люминесценция ионов Ho^{3+} . Длина волны 808 нм не является характерной для возбуждения ионов Ho^{3+} , поэтому их люминесценция при таком возбуждении может объясняться обменом энергией между висмутовыми активными центрами и ионами Ho^{3+} . На спектрах ФЛ солегированных ионами $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ образцов (рис. 3б, справа) наблюдается сильное уменьшение интенсивности люминесценции ВАЦ по сравнению с монолегированным Ho^{3+} образцом. Одновременно в спектре присутствуют интенсивные полосы люминесценции на длинах волн 1800 нм (Tm^{3+}) и 2000 нм (Ho^{3+}), и проявляется дополнительная полоса на 1470 нм (Tm^{3+}). Наблюдаемое усиление люминесценции Ho^{3+} в солегированных образцах может быть вызвано дополнительным переносом энергии возбуждения от Tm^{3+} [3]. Таким образом, ВАЦ и Tm^{3+} в солегированных стеклах выступают в качестве сенсibilizаторов для ионов Ho^{3+} .

Заключение

В работе исследовано влияние легирования ионами гольмия и тулия на спектральные характеристики висмутгерманатных стекол. Показано взаимодействие ВАЦ и ионов $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$.

Авторы выражают благодарность Национальной аналитической сертификационной лаборатории

(НАСЛ) высокочистых веществ и материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в проведении спектральных исследований.

Список литературы

1. Фирстов С.В. Активные волоконные световоды, легированные висмутом, для эффективных лазеров ближнего ИК диапазона: автореф. дисс. на соиск. ученой степени докт. физ.-мат. наук. Москва, 2018. 252 с.
2. Рябочкина П.А. Спектрально-люминесцентные характеристики переходов $^5\text{I}_7 - ^5\text{I}_8$ иона гольмия в заготовках и волокнах на основе алюмосиликатного стекла, легированных ионами Ho^{3+} /Рябочкина П.А., Чабушкин А.Н., Косолапов А.Ф., Курков А.С. // Квантовая электроника. 2015. Т. 45, № 2 с. 102–104.
3. Li Y. Bidirectional Energy Transfer in Bi-Tm-Codoped Glasses / Li Y., Ma Zh., Sharafudeen K., Dong G., Qiu J. // International Journal of Applied Glass Science. 2014. V. 5. No. 1. P. 26–30.
4. Wen X. Highly Tm^{3+} doped germanate glass and its single mode fiber for 2.0 μm laser / Wen X., Tang G., Yang Q., Chen X., Qian Q., Zhang Q., Yang Zh. // Scientific Reports. 2016. V. 6. No. 20344. P. 1–10.
5. Mahamuda Sk. Visible red, NIR and Mid-IR emission studies of Ho^{3+} doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses/ Mahamuda Sk., Swapna K., Packiyaraj P., Srinivasa Rao A., Vijaya Prakash G. // Optical Materials. 2013. V. 36 p. 362–371.

УДК 666.11.01.113.2:543.456

Князькова О.В., Серкина К.С., Степанова И.В.

Исследование физических свойств натрий-германатных стекол, активированных висмутом, тулием и эрбием

Князькова Ольга Вячеславовна – студент, ms.knyazkova@list.ru;

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;

Степанова Ирина Владимировна – к.х.н., доцент кафедры ХТК;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной работе были синтезированы натрий-германатные стекла, активированные висмутом, тулием и эрбием, проведено исследование их физических свойств и установлено влияние оксидов редкоземельных элементов и висмута на свойства синтезированных образцов.

Ключевые слова: оксид висмута, оксид германия, оксид тулия, оксид эрбия, щелочной модификатор.

Study of the physical properties of sodium germanate glasses activated with bismuth, thulium and erbium

Knyazkova O.V., Serkina K.S., Stepanova I.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

In this work, sodium-germanate glasses activated with bismuth, thulium and erbium were synthesized, their physical properties were studied, and the influence of rare earth oxides and bismuth on the properties of synthesized samples was established.

Keywords: bismuth oxide, germanium oxide, thulium oxide, erbium oxide, alkaline modifier.

Введение

Висмутгерманатные стекла являются перспективным материалом для волоконных световодов, работающих в ИК-диапазоне, благодаря уникальной широкополосной люминесценции в области 1000–1700 нм, а также высоким значениям плотности и показателя преломления [1]. Люминесценция в данном диапазоне обусловлена висмутовыми активными центрами (ВАЦ), представляющими из себя катион висмута в низкой степени окисления, связанный с другим катионом и кислородной вакансией [2].

Для ионов Tm^{3+} характерна достаточно широкая полоса люминесценции в диапазоне 1700–2100 нм, а для ионов Er^{3+} – узкая полоса в области около 1500 нм [3]. Благодаря такому положению полос совместное легирование висмутгерманатных стекол оксидами данных редкоземельных элементов (РЗЭ) может расширить полосу люминесценции ВАЦ, а также усилить ее за счет обмена энергией между ВАЦ, ионами Tm^{3+} и Er^{3+} [3–4]. Катионы РЗЭ могут встраиваться в структурную сетку стекла и за счет различных факторов влиять на его свойства [5]. Влияние Bi_2O_3 , а также Tm_2O_3 и Er_2O_3 на некоторые физические свойства стекол было исследовано в данной работе.

Экспериментальная часть

Для исследования были синтезированы стекла двух серий, составы которых можно описать общими формулами $95GeO_2-5Na_2O-xTm_2O_3/yEr_2O_3$ (безвисмутовая серия) и $10Bi_2O_3-85GeO_2-5Na_2O-xTm_2O_3/yEr_2O_3$ (висмутовая серия), где $x = 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$ мол.% и $y = 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ мол.%.

Навески исходных оксидов (марки ос.ч.) и карбоната натрия (марки ч.д.а.) общей массой 5 г смешивали и спекали в два этапа длительностью 3 часа каждый при температуре 730°C. Шихту плавляли при 1100°C с выдержкой в течение 30 минут, затем

резко охлаждали, отливая на металлическую подложку. С целью снятия термических напряжений синтезированные стекла отжигали при температуре 350°C в течение 3 часов. Стекланные образцы для исследований изготавливали в виде плоскопараллельных полированных пластин толщиной ~2 мм.

Плотность стекол измеряли гидростатическим методом на весах фирмы MERCURY марки M-ER 123ACF (JR), оборудованных специальной оснасткой. В качестве жидкости для погружения в случае образцов висмутовой серии использовали бидистиллированную воду, а в случае образцов безвисмутовой серии – изопропиловый спирт, так как они растворяются в воде. Показатель преломления n_D измеряли иммерсионным методом с использованием микроскопа Альтами ПОЛАР 3 и набора иммерсионных жидкостей фирмы Cargille. Микротвердость образцов измеряли по Виккерсу на микротвердомере MicroVicky VH1010A, в качестве индентора использовали четырехгранную алмазную пирамиду, масса нагрузки – 300 г, время нагружения – 10 с. Значения температуры стеклования образцов были определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием синхронного термического анализатора STA 3000 производства Xiang Yi Instruments (КНР). Термический анализ проводили в корундовых тиглях со скоростью нагрева образца 10°C/мин в диапазоне температур 30–550°C в потоке газообразного азота (40 мл/мин). Величину оптической энергетической щели (ширину запрещенной зоны) образцов определяли по краю фундаментального поглощения при помощи построения Тауца.

Результаты и обсуждение

Образцы стекол висмутовой серии имеют интенсивную розовую окраску, что обусловлено поглощением висмутовых активных центров в области около 500 нм [1]. Стекла безвисмутовой

серии – прозрачные и имеют бледно-розовый оттенок, обусловленный присутствием ионов Er^{3+} , для которых характерна полоса поглощения на 520 нм [3]. Безвисмутовые стекла также содержат включения

воздушных пузырей, что связано с высокой вязкостью расплава при выбранной температуре синтеза. Результаты исследования физических свойств синтезированных стекол представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физические свойства синтезированных стекол

Серия	Содержание $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$, мол. %	ρ , г/см ³ , $\pm 0,005$	n_D , $\pm 0,002$	T_g , °C, $\pm 0,1$	V_m , см ³ /моль	$\text{HV}_{0.3}$, $\pm 0,1$	E_g , эВ, $\pm 0,1$
Безвисмутовая	0,01/0,02	3,845	1,648	490,1	26,68	374,9	4,7
	0,025/0,05	3,850	1,648	490,8	26,69	375,6	4,7
	0,05/0,1	3,870	1,650	491,1	26,63	377,3	4,7
	0,075/0,15	3,875	1,650	491,8	26,67	378,8	4,6
	0,1/0,2	3,880	1,654	501,1	26,71	381,8	4,6
Висмутовая	0,01/0,02	4,940	1,790	458,2	28,08	349,6	3,8
	0,025/0,05	4,945	1,790	459,7	28,06	355,6	3,7
	0,05/0,1	4,970	1,792	461,4	28,04	357,8	3,7
	0,075/0,15	4,975	1,794	461,9	28,01	357,3	3,6
	0,1/0,2	4,995	1,800	462,6	27,98	359,0	3,5

Значения плотности образцов висмутовой серии значительно выше, чем у серии без висмута, что связано с высокой плотностью оксида висмута ($\rho(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 8,9 \text{ г/см}^3$). По той же причине в стеклах обеих серий наблюдается возрастание плотности (рис. 1) при увеличении содержания оксидов РЗЭ: $\rho(\text{Tm}_2\text{O}_3) = 8,6 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{Er}_2\text{O}_3) = 8,64 \text{ г/см}^3$.

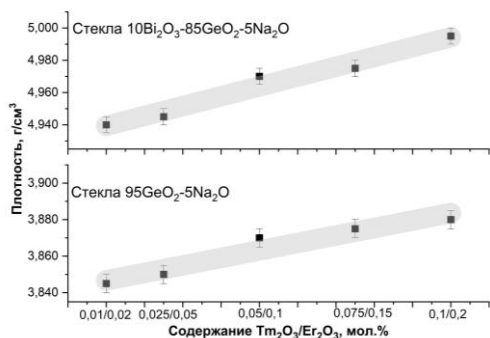


Рисунок 1. Зависимость плотности образцов от содержания оксидов РЗЭ

Значения показателя преломления у стекол висмутовой серии также выше, чем у стекол без висмута, и незначительно увеличиваются с ростом содержания оксидов тулия и эрбия в образцах обеих серий. Такое поведение связано с аддитивностью показателя преломления и объясняется высокими значениями показателя преломления чистых оксидов РЗЭ. Данные результаты также хорошо соотносятся с возрастанием плотности образцов. Для образцов каждой серии по формуле (1) был рассчитан молярный объем, по значению которого в большинстве случаев можно судить о структурных изменениях в матрице стекла.

$$V_m = \frac{\sum M_i x_i}{\rho}, \quad (1)$$

где M_i – молярная масса вещества i ,

x_i – молярная доля вещества i ,

ρ – плотность.

Значения V_m для стекол, содержащих Bi_2O_3 , выше, чем для стекол безвисмутовой серии, что связано с

большой молярной массой оксида висмута. С ростом содержания оксидов РЗЭ наблюдается незначительное снижение молярного объема, что может объясняться встраиванием катионов Tm^{3+} и Er^{3+} в структурную сетку стекла.

Более низкая микротвердость по Виккерсу стекол висмутовой серии по сравнению с натрий-германатными стеклами связана с разрыхлением сетки стекла за счет вхождения в нее ионов висмута большого радиуса. При увеличении содержания оксидов РЗЭ значения микротвердости в стеклах обеих серий возрастают (рис. 2), что можно объяснить уплотнением сетки стекла.

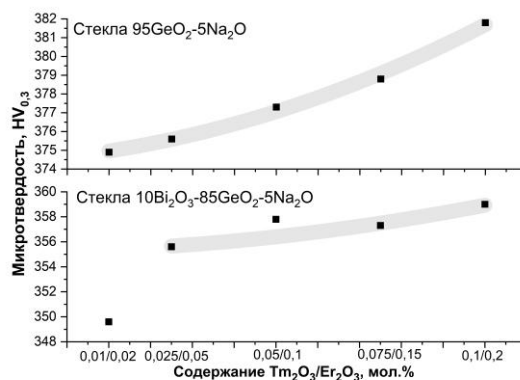


Рисунок 2. Зависимость микротвердости по Виккерсу образцов от содержания оксидов РЗЭ

Меньшие значения температуры стеклования стекол висмутовой серии также связаны со встраиванием крупного катиона висмута в структуру стекла, и ее разрыхлением вследствие этого. При этом при добавлении оксидов РЗЭ температура стеклования незначительно возрастает, что подтверждает вывод о возможности уплотнения структуры стекла при вхождении в нее катионов Tm^{3+} и Er^{3+} .

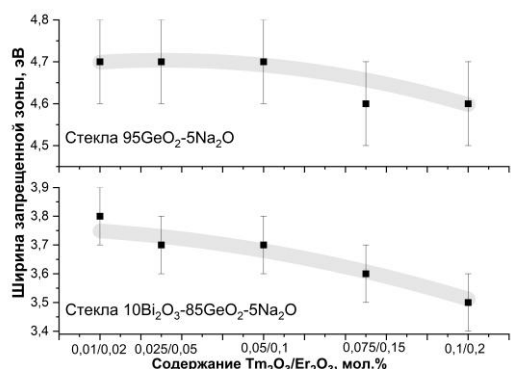


Рисунок 3. Зависимость ширины запрещенной зоны образцов от содержания оксидов РЗЭ

Ширина запрещенной зоны у стекол висмутовой серии ниже, чем у стекол без оксида висмута, что связано с меньшей шириной оптической энергетической щели Bi_2O_3 (2,7 эВ) по сравнению с GeO_2 (5,6 эВ). Незначительное уменьшение ширины запрещенной зоны происходит и при росте содержания оксидов тулия и эрбия (рис. 3), что также может быть связано с меньшей шириной запрещенной зоны чистых оксидов Tm_2O_3 (5,1 эВ) и Er_2O_3 (5,25 эВ).

Заключение

Были синтезированы натриево-германатные стекла, активированные висмутом, тулием и эрбием, и показано влияние висмута и оксидов РЗЭ на их физические свойства. Введение Bi_2O_3 в значительной степени изменяет физические свойства стекол за счет различных факторов, приводя к увеличению значений плотности, показателя преломления и мольного объема, при этом уменьшая температуру стеклования,

микротвердость и ширину запрещенной зоны. Добавление оксидов тулия и эрбия оказывает схожее с Bi_2O_3 влияние на значения плотности, показателя преломления и ширины запрещенной зоны стекол, но противоположное Bi_2O_3 влияние на структурно-чувствительные свойства стекол, способствуя возрастанию значений температуры стеклования и микротвердости.

*Работы выполнены при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования
Российской Федерации в рамках выполнения проекта
FSSM-2025-0006*

Список литературы

1. Chi G. et al. Effect of optical basicity on broadband infrared fluorescence in bismuth-doped alkali metal germanate glasses // *Optical materials*. - 2009. - V. 31. - P. 945–948.
2. Veber A.A. et al. Luminescence centers in silicate and germanate glasses activated by bismuth // *Bulletin of Lebedev Physics Institute*. - 2012. - V. 39. - No. 11. - P. 305–310.
3. Liao J. et al. Energy transfer and cross-relaxation induced efficient 2.78 μm emission in Er^{3+}/Tm^{3+} : PbF_2 mid-infrared laser crystal // *Crystals*. - 2021. - V. 11. - No. 1024. - P. 1–13.
4. Yu P. et al. Photoluminescence and energy transfer progress in Er-doped Bi_2O_3 - GeO_2 glasses // *Journal of Luminescence*. - 2017. - V. 187. - P. 121–125.
5. Kashif I. et al. Luminescence in Er^{3+} co-doped bismuth germanate glass-ceramics for blue and green emitting applications // *Journal of the Korean Ceramic Society*. - 2023. - V. 60. - P. 511–526.

УДК 532. 53.05:532.5.011

Костиков В.А., Нефедов О.А., Леонович Б.Н., Довнарлович А.Д., Аветисов И.Х.

Моделирование процесса выращивания кристаллов CdTe из расплава, активированного низкочастотными вибрациями

Костиков Владимир Анатольевич – старший преподаватель кафедры информационных компьютерных технологий;

Нефедов Олег Александрович – ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов;

Леонович Борис Наумович – д.т.н., главный научный консультант;

Довнарлович Алексей Денисович – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;

Аветисов Игорь Христофорович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов; avetisov.i.k@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Проведено численное моделирование процесса выращивания кристаллов CdTe диаметром 100 мм в конфигурации метода направленной кристаллизации в низком градиенте температуры (VGF) с активацией расплава аксиальными низкочастотными вибрациями погруженного в расплав инертного тела. Определена конфигурация тепловой зоны и мощности нагревателей, показано влияние скорости роста на форму фронта кристаллизации, перспективы получения плоского фронта с помощью вибрационного воздействия.

Ключевые слова: численное моделирование, теллурид кадмия, аксиальные низкочастотные вибрации, массоперенос.

Numerical modeling the growth process of CdTe crystals from a melt activated by low-frequency vibrations

Kostikov V.A., Nefedov O.A., Levonovich B.N., Dovnarovich A.D., Avetissov I.Ch.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Numerical modeling of the growth process of CdTe crystals with a diameter of 100 mm in the configuration of the directional crystallization method in a low temperature gradient (VGF) with melt activation by axial low-frequency vibrations of an inert body immersed in the melt was carried out. The configuration of the thermal zone and the power of the heaters are determined, the influence of the growth rate on the shape of the crystallization front and the prospects for obtaining a flat front using vibration exposure are shown.

Keywords: numerical modeling, cadmium telluride, axial low-frequency vibrations, mass transfer.

Введение

Теллурид кадмия является одним из перспективных полупроводниковых материалов, на базе которого формируют неохлаждаемые детекторы ионизирующего излучения. Однако основная технология, по которой в настоящее время получают монокристаллы CdTe диаметром до 100 мм является технология ТНМ (Travelling Heater Method) [1]. Данная технология отличается получением кристаллов требуемого высокого качества, но низкой производительностью. Применение аксиальных низкочастотных вибраций (АНВ) при выращивании кристаллов из расплава методами направленной кристаллизации позволяет существенно повысить скорость роста при сохранении высокого структурного совершенства выращиваемых кристаллов [2] за счет эффективного контроля над процессами тепло-массопереноса и, в частности, формой фронта кристаллизации. В свою очередь метод VGF (Vertical Gradient Freezing) стал практически стандартом де-факто при получении высококачественных полупроводниковых кристаллов GaAs [3]. В настоящей работе предпринята попытка оценить возможность использования техники АНВ для выращивания кристаллов CdTe в конфигурации VGF.

Экспериментальная часть

Численное моделирование производилось в двумерном осесимметричном нестационарном

приближении для тигля диаметром 100 мм.

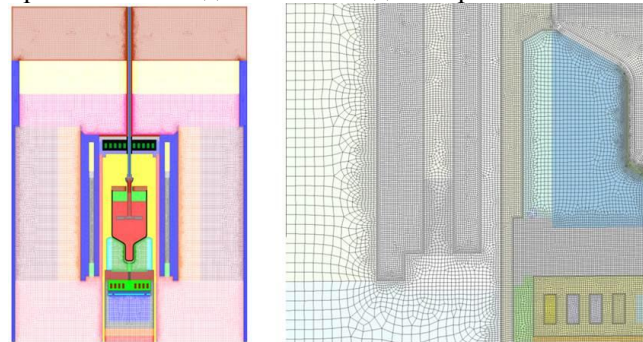


Рис. 1. Сеточная модель ростовой установки (слева) и укрупненный фрагментблизи нижнего нагревателя (справа).

Сеточная модель ростовой установки представлена на рис. 1 и включала в себя 299 тыс. расчетных ячеек. На теплоизоляции размер ячейки составлял 5 мм, в зоне расплава и газовой атмосферы горячей зоны использовалась ячейка 0,5 мм с дополнительным измельчением в области пограничных слоев вдоль стенок. В основу модели легли уравнения Навье-Стокса, неразрывности, теплопроводности и конвективного теплопереноса. Дискретизация модели производилась методом конечных объемов с использованием схемы второго порядка. Температура плавления CdTe 1092 °С, поэтому важным является учет теплового излучения в установке, он осуществляется на основе модели

дискретных направлений (Discrete Ordinates) с шагом 30°

Оптимизация конфигурации тепловой зоны посредством подбора расположения нагревателей, их мощности и величины теплопроводности различных узлов, выполненных из углеродных композитных материалов, позволило получить достаточно равномерный вертикальный профиль распределения температуры в ростовой зоне, соответствующий целевому значению ростового градиента 1 К/см (рис. 2). Для улучшения контроля теплового поля боковой нагреватель был разделен на две части. Положение фронта кристаллизации в районе начала цилиндрической части тигля достигается при мощности верхнего плоского нагревателя 491 Вт , нижнего 1391 Вт , мощности основной нижней части бокового нагревателя 1742 Вт и верхней его части 502 Вт . Суммарная мощность нагрева 4054 Вт . Моделирование показало, что для осуществления процесса роста достаточно линейно уменьшать мощность только основного бокового нагревателя при неизменной мощности остальных трех. При этом температура ростовой зоны понижается с сохранением заданной конфигурации теплового поля.

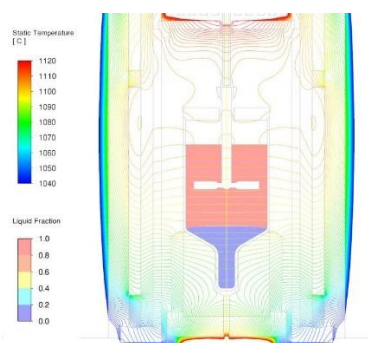


Рис. 2. Тепловое поле вблизи тигля. Шаг изотерм 1°C .

В ходе расчета процесса выращивания кристаллов было последовательно рассмотрено три стадии: 1) рост затравки; 2) рост конической части кристалла; 3) рост цилиндрической части кристалла.

Основная задача на второй и третьей стадии сформировать плоский или слегка выпуклый в сторону расплава фронт кристаллизации для получения кристалла с минимальными структурными дефектами.

Проблема детально описана в [4]. Суть ее заключается в том, что при повышении скорости роста кристалла ростовая система не успевает эффективно отвести тепло кристаллизации CdTe (206 кДж/моль) из центра. В итоге фронт кристаллизации проваливается внутрь кристалла. По краям диска образуются «хвосты», в которых формируются дислокации напряжений (рис. 3).

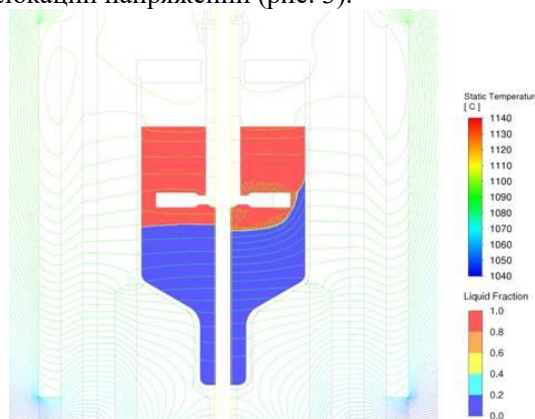


Рис. 3. Форма фронта при медленном равновесном (левая половина рисунка) и ускоренном росте (правая половина рисунка)

Проблему можно решить путем формирования в расплаве потоков, которые эффективно размывали бы «хвосты» за счет подвода более горячего расплава из верхней части тигля вдоль стенки к кристаллу. Естественнo-конвективные потоки в расплаве (рис. 4) имеют близкую к нужной конфигурацию, но слишком слабы ($\sim 0,5 \text{ мм/с}$), чтобы в достаточной мере повлиять на форму фронта роста. Поэтому предлагается создавать движение расплава с помощью вибрации диска специальной формы. Интенсивность создаваемых потоков регулируется амплитудой и частотой вибраций.

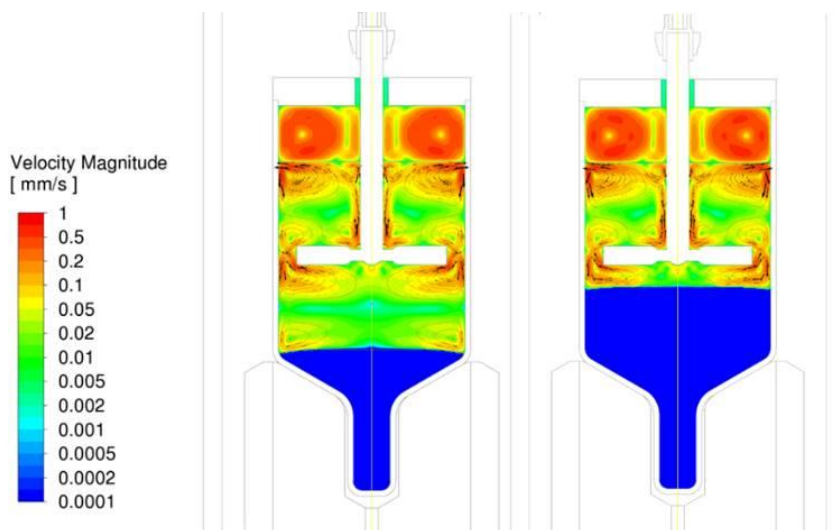


Рис. 4. Потоки в расплаве при росте основной части кристалла CdTe на различных стадиях

Детали расчета вибрационных течений приведены в [5]. В разрабатываемой установке на первой стадии процесс проходит при неподвижном вибрационном диске. На второй стадии диск начинает осциллировать с нарастающей интенсивностью (амплитудой или частотой) и остается на одном и том же месте. На третьей стадии диск осциллирует с постоянной частотой и амплитудой и перемещается вверх, сохраняя постоянный зазор между фронтом кристаллизации и диском.

Заключение

Выполнено численное моделирование процесса роста кристаллов CdTe диаметром 100 мм в конфигурации VGF. Подобрана конфигурация и свойства материалов тепловой зоны, изучаются режимы колебательного движения диска, обеспечивающие получение плоского фронта растущего кристалла в цилиндрической части.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования
Российской Федерации в рамках научного проекта
лаборатории «Лаборатория технологий веществ
электронной чистоты», проект FSSM-2025-0004.*

Список литературы

1. Roy U.N., Weiler S., Stein J. Growth and Interface Study of 2in Diameter CdZnTe by THM

Technique // J. Cryst. Growth. – 2010. – V. 312. – P. 2840–2845.

2. Avetissov I. Ch., Sadovskii A.P., Sukhanova E.A., Orlova G.Yu., Belogorokhov I.A., Zharikov E.V. Perfection of NaNO₃ single crystals grown by axial vibrational control technique in Czochralski configuration // J. Cryst. Growth. – 2012. – V. 360. – P. 167-171.

3. Dropka N., Holena M., Thieme C. T. Development of the VGF Crystal Growth Recipe: Intelligent Solutions of Ill-Posed Inverse Problems Using Images and Numerical Data // Cryst. Res. Technol. – 2023. – V. 58. – P. 2300125GaAs VGF.

4. Nefedov O., Dovnarovich A., Kostikov V., Mozhevitina E., Bocharnikov D., Avetissov I. Numerical Simulation of CdTe Crystal Growth Using the Vertical Gradient Freeze Technique Assisted by Axial Low-Frequency Oscillations of the Melt // Crystals. – 2024.0–V.14. –P.72-86.

5. Nefedov O., Dovnarovich A., Kostikov V., Levonovich B., Avetissov I. Axial Vibration Control Technique for Crystal Growth from the Melt: Analysis of Vibrational Flows' Behavior // Crystals. – 2024. – V.14. – P.126-140.

УДК 543.42; 544.022.6; 666

Терехова А.Б., Бутенков Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б.

Исследование структуры стёкол системы $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$ методами колебательной спектроскопии

Терехова Анастасия Борисовна – студент магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов nastt2001@mail.ru;

Бутенков Дмитрий Андреевич – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;

Рунина Кристина Игоревна – к.х.н., научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов;

Петрова Ольга Борисовна – д.х.н., профессор кафедры химии и технологии кристаллов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе исследованы стёкла системы $x\text{PbCl}_2\text{-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)GeO}_2$ в широком диапазоне составов. Выяснено, что введение хлорида свинца приводит к изменению структуры стёкол. Методами колебательной спектроскопии показано, что PbCl_2 уменьшает количество мостиковых связей Pb-O-Pb , Pb-O-Ge и Ge-O-Ge и образует новые структурные единицы, содержащие хлор и свинец.

Ключевые слова: структура стекла, комбинационное рассеяние света, ИК-Фурье спектроскопия

Investigation of the structure of glasses in the $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$ system using vibrational spectroscopy

Terekhova A.B., Butenkov D.A., Runina K.I., Petrova O.B.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

This study examines glasses in the $x\text{PbCl}_2\text{-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)GeO}_2$ system over a wide composition range. It was found that the introduction of lead chloride modifies the glass structure. Vibrational spectroscopy methods revealed that PbCl_2 reduces the number of bridging Pb-O-Pb , Pb-O-Ge and Ge-O-Ge bonds and promotes the formation of new structural units containing chlorine and lead.

Key words: glass structure, Raman spectroscopy, FTIR spectroscopy

Введение

Стёкла на основе тяжёлых металлов обладают рядом практически значимых свойств, среди которых особенно важны хорошее пропускание в ближнем и среднем ИК-диапазонах, а также высокий показатель преломления, что является перспективным для ИК-приложений фотоники [1, 2]. Введение хлорида свинца в тяжёлые оксидные стёкла приводит к снижению энергии фононов, что улучшает их спектральные свойства [3].

Таким образом, стёкла системы $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$ являются многообещающими материалом. Однако их свойства были изучены лишь в одной работе [4], а структура не исследована вовсе.

Экспериментальная часть

Стёкла с общей формулой $x\text{PbCl}_2\text{-(50-0,5x)PbO-(50-0,5x)GeO}_2$, где $x = 0\text{--}50$ мол.% с шагом 10 мол.%, были синтезированы по стандартной расплавной методике. Гомогенизированные навески массой 15 г плавляли в закрытых корундовых тиглях при температуре 900°C в течение 30 минут. Расплав отливали в стеклоуглеродные формы. Полученные отливки подвергали отжигу при температуре стеклования.

Структура полученных оксохлоридных свинцово-германатных стёкол была исследована с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье). Спектры КРС регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 с модулем комбинационного рассеяния RAM II с диапазоном измерений $3500\text{--}50\text{ см}^{-1}$, оснащённым стандартным лазерным возбуждением с неодимовым лазером 1064 нм для максимального подавления флуоресценции. Мощность лазера составляла 50 мВт,

для каждого образца производилось 100 сканирований. Спектры комбинационного рассеяния снимали с перетёртых в порошок стёкол. ИК-Фурье спектры снимались на спектрометре Bruker Tensor 27 с использованием стандартных методик с таблетками KBr. Стёкла предварительно были измельчены в порошок, а затем смешаны с бромидом калия в весовом соотношении 0,01:0,19. Полученная смесь подвергалась нагрузке в пресс-форме в течение 2 мин с целью получения прозрачных однородных таблеток. Затем сразу же производилась съёмка с целью избегания взаимодействия образцов с влагой воздуха.

На рис. 1 представлены спектры КРС изучаемых стёкол. Более подробная расшифровка колебательных мод в спектрах приведена в таблице 1.

В области малых волновых чисел наблюдается уширенный пик, который представляет собой суперпозицию нескольких мод ($77, 95, 120, 135, 150, 200$ и 230 см^{-1}) и бозонного пика [5]. На спектре наблюдается снижение интенсивности его плеча с центром около 77 см^{-1} , обусловленного колебаниями связей Pb-O в группировках PbO_4 [5,6]. В то же время мы наблюдаем рост плеча с центром около 95 см^{-1} , которое вызвано колебаниями связей Pb-Cl , преимущественно относящиеся к аниону Cl^- [7]. В работе [8] обсуждается, что анион Cl^- действует как немостиковый и два аниона галогена заменяют один O^{2-} . Это приводит к разрушению звеньев $[\text{PbO}_4]$ и образованию катионов Pb^{2+} . Появление полос комбинационного рассеяния (120 и 150 см^{-1}), связанных с колебаниями анионов хлора и связью Pb-Cl , непосредственно указывает на образование новых структурных единиц, содержащих хлор и свинец [8]. В более высокочастотной области на спектре КРС оксохлоридных свинцово-германатных стёкол

наблюдается несколько достаточно широких полос. Общей характерной чертой для них является снижение интенсивности. Это свидетельствует о

разрушении оксидных свинцово-германатных группировок и уменьшении их количества в структуре стекла.

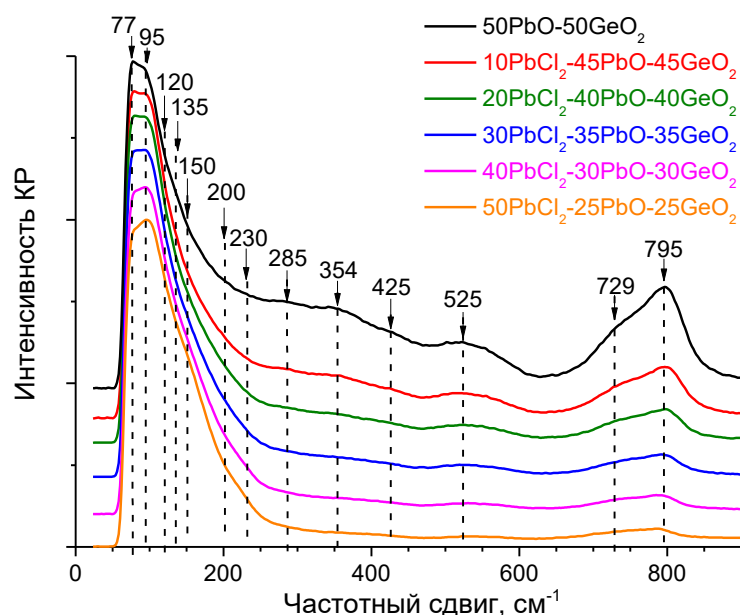


Рис. 1 Спектры КРС стёкол системы $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$ в диапазоне от 0 до 900 см^{-1} .

Таблица 1. Расшифровка колебательных мод спектров КРС стёкол системы $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$.

Волновое число, см^{-1}	Интерпретация	Источник
50-200	Бозонный пик	[5]
77	Колебания связей Pb-O в группировках PbO_4	[5,6,8]
95	Колебания связей Pb-Cl, преимущественно относящиеся к аниону Cl^-	[7,8,10]
120	Растягивающие колебания связей Pb-Cl	[7,8,10]
135	Колебания связей Pb-O в тетраэдрах PbO_4	[6,8,11]
150	Валентные изгибные колебания связей Pb-Cl	[6,8,10]
200	Растягивающие колебания связи Pb-O	[9,12]
230	Колебания связей Pb-Cl	[10,15]
285	Изгибные колебания связи O-Pb-O	[8,11,12]
354	Изгибные колебания связи Ge-O-Ge в элементах GeO_4	[5,12]
425	Колебания связи Ge-O-Pb	[11,15]
525	Колебания связи Ge-O-Ge в элементах GeO_4	[5,12]
729	Колебания связей Ge-O в октаэдрах GeO_6	[5,12]
795	Симметричные растягивающие колебания Ge-O в элементах GeO_4	[11,12]

Плецо с центром около 135 см^{-1} обусловлено колебаниями связей Pb-O в тетраэдрах PbO_4 [6]. По мере увеличения содержания PbCl_2 эта мода практически полностью исчезает.

Полосы с центрами около 200 см^{-1} и 285 см^{-1} объясняются растягивающими (валентными) колебаниями связи Pb-O [9] и изгибными (деформационными) колебаниями связи O-Pb-O [8], соответственно. У этих пиков наблюдается снижение интенсивности, что может быть обусловлено теми же процессами, что и у моды на 77 см^{-1} .

Слабая полоса на 230 см^{-1} принадлежит колебаниям связей Pb-Cl в структурных единицах PbCl_3^- [10]. Снижение её интенсивности вплоть до полного исчезновения может быть связано с процессом комплексообразования, протекающим

внутри оксохлоридного свинцового расплава. Так, комплексы PbCl_3^- разрушаются анионами O^{2-} , которые обладают большим ионным потенциалом, чем анионы Cl^- .

Мода с центром около 354 см^{-1} обуславливается изгибными колебаниями связи Ge-O-Ge в структурных единицах GeO_4 [5]. Из спектров КРС видно, что интенсивность этой полосы уменьшается при увеличении содержания хлорида свинца в составе стёкол.

Полоса с центром на 425 см^{-1} относится к колебаниям мостиковых связей Ge-O-Pb [11], 525 см^{-1} - результат колебаний Ge-O-Ge в структурных единицах GeO_4 [12]. Плецо на 729 см^{-1} вызвано колебаниями связей Ge-O в октаэдрах GeO_6 [12].

По влиянию на стеклу стекла хлорид свинца занимает промежуточное положение между формирователем сети и ее модификатором и увеличивает количество немостиновых кислородов, что ослабляет стеклянную сетку [13]. В результате мода с центром около 795 см^{-1} , обусловленная симметричными растягивающими колебаниями связи Ge-O в структурных единицах GeO_4 [12], смещена по сравнению с чистым стеклом GeO_2 , максимальная энергия фононов которого составляет 865 см^{-1} [14].

На рис. 2 приведены результаты ИК-Фурье спектроскопии. Интерпретация колебательных мод в спектре приведена в таблице 2.

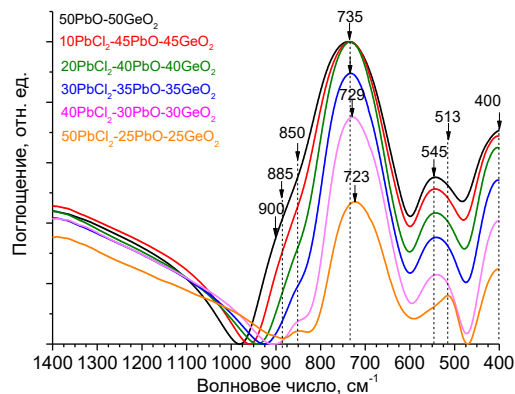


Рис. 2 ИК-Фурье спектры синтезированных стёкол системы $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$.

Таблица 2. Расшифровка колебательных мод ИК-Фурье спектров стёкол системы $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$.

Волновое число, см^{-1}	Интерпретация	Источник
400	Симметричные изгибные колебания связей Pb-O в единицах PbO_4	[11,16]
545-513	Колебания мостиковых связей Ge-O-Ge в GeO_4	[16,17]
735-723	Колебания мостиковых связей Ge-O в GeO_6	[11,16,17]
900-850	Колебания мостиковых связей Ge-O-Ge в GeO_4	[16,17]

На представленных ИК-Фурье спектрах наблюдается типичная для стёкол, содержащих оксид свинца, полоса с центром около 400 см^{-1} . Она вызвана симметричными изгибными колебаниями связи Pb-O в структурных единицах PbO_4 [11]. Видно, что добавление PbCl_2 приводит к увеличению её интенсивности, что также наблюдалось в работе [8].

Мода с центром около 545 см^{-1} по мере увеличения доли хлорида свинца в составе смещается в сторону меньших волновых чисел вплоть до 513 см^{-1} . Эта полоса обуславливается колебаниями мостиковых связей Ge-O-Ge в структурных единицах GeO_4 [16]. В работе по исследованию тройной системы $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$ [4] указывается, что обсуждаемая мода является наложением трёх полос с центрами около 586 , 551 и 515 см^{-1} . Помимо сдвига в область меньших волновых чисел, на спектре также наблюдается уменьшение интенсивности этой полосы, что может свидетельствовать о разрушении структурных группировок GeO_4 и образовании немостиновых атомов кислорода. Также наблюдается уменьшение интенсивности полосы с центром на 735 см^{-1} , которая обусловлена колебаниями связи Ge-O в структурных единицах GeO_6 [11]. В случае этой связи аналогично происходит замещение хлоридом свинца части PbO и GeO_2 , что, в свою очередь, приводит к образованию анионов кислорода в сетке стекла. Стоит отметить, что, как и в случае с полосой на 545 см^{-1} , у моды на 735 см^{-1} наблюдается смещение центра до 723 см^{-1} по мере увеличения доли хлорида свинца в составе стёкол.

Полоса с центром около 900 см^{-1} также смещается в сторону меньших волновых чисел вплоть до 850 см^{-1} при добавлении PbCl_2 в систему. Эта мода обусловлена асимметричными растягивающими колебаниями мастиковых связей Ge-O-Ge в структурных единицах GeO_4 [16].

По результатам ИК-Фурье спектроскопии можно сделать вывод, что сетка исследуемых стёкол до

некоторой концентрации PbCl_2 в основном состоит из структурных единиц GeO_4 и GeO_6 , а также тетраэдров PbO_4 , в которых ион свинца связан с 4-мя атомами кислорода через ковалентную связь [18]. Затем, при большем содержании хлорида свинца, в сетке стекла начинают преобладать структурные единицы, содержащие хлор и свинец.

Закключение

В целом, результаты КРС и ИК-Фурье спектроскопии коррелируют между собой. Их интерпретация позволяет заключить, что по мере увеличения содержания хлорида свинца в составе оксохлоридных свинцово-германатных стёкол происходит уменьшение количества мостиковых связей и увеличивается количество анионов O^{2-} , что вызывает ослабление и разрыхление сетки стекла. Таким образом, PbCl_2 играет двойную роль модификатора и деполимеризатора.

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы УМНИК (договор № 18370ГУ/2023).

Список литературы

1. Mukhitdinova I. A. et al. Design of low scattering and IR transparent glasses on the base of constant stoichiometry groupings concept //Optical materials. – 2006. – Т. 28. – №. 11. – С. 1309-1316.
2. Lezal D., Pedlíková J., Horák J. $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ glassy system for infrared fibers for delivery of Er:YAG laser energy //Journal of non-crystalline solids. – 1996. – Т. 196. – С. 178-182.

3. Brown E. et al. Synthesis and spectroscopic properties of neodymium doped lead chloride //Journal of applied physics. – 2007. – T. 101. – №. 11.
4. Ahmed M. M., Holland D. Preparation and Properties of Oxychloride Glasses in the PbO-GeO₂-PbCl₂-System //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 1985. – T. 5. – C. 175-188.
5. Sigaev V. N. et al. Structure of lead germanate glasses by Raman spectroscopy //Journal of non-crystalline solids. – 2001. – T. 279. – №. 2-3. – C. 136-144.
6. Kurushkin M. V. et al. Lead-containing oxyhalide glass //Glass physics and chemistry. – 2014. – T. 40. – C. 421-427.
7. Maroni V. A., Cunningham P. T. Laser-Raman Spectra of Gaseous BiBr₃ and PbCl₂ //Applied Spectroscopy. – 1973. – T. 27. – №. 6. – C. 428-430.
8. Butenkov D. et al. New glasses in the PbCl₂-PbO-B₂O₃ system: structure and optical properties //Ceramics. – 2023. – T. 6. – №. 3. – C. 1348-1364.
9. Zahra A. M., Zahra C. Y., Piriou B. DSC and Raman studies of lead borate and lead silicate glasses //Journal of non-crystalline solids. – 1993. – T. 155. – №. 1. – C. 45-55.
10. Oyamada R. Raman spectra of the fused PbCl₂-KCl system //Journal of the Physical Society of Japan. – 1974. – T. 36. – №. 3. – C. 903-905.
11. Rada S. et al. Heterogeneities in the silver oxide-lead-germanate glasses //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – T. 770. – C. 395-404.
12. Rada S. et al. SANS, RAMAN and SEM studies of lead-germanate glasses doped with the manganese oxide //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – T. 882. – C. 160721.
13. Hong-Tao S. et al. Frequency Upconversion Fluorescence Emission of Er³⁺-Doped Oxychloride Germanate Glass //Chinese Physics Letters. – 2005. – T. 22. – №. 4. – C. 952.
14. Pan Z. et al. Infrared to visible upconversion in Er³⁺-doped-lead-germanate glass: Effects of Er³⁺ ion concentration //Journal of applied physics. – 1995. – T. 77. – №. 9. – C. 4688-4692.
15. Frost R. L., Williams P. A. Raman spectroscopy of some basic chloride containing minerals of lead and copper //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2004. – T. 60. – №. 8-9. – C. 2071-2077.
16. Culea E. et al. FTIR spectroscopic study of some lead germanate glasses //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2009. – T. 182. – №. 1. – C. 12061.
17. Bahari H. R. et al. Infrared study of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped GeO₂-PbO-Bi₂O₃ glass //International Journal of Molecular Sciences. – 2012. – T. 13. – №. 7. – C. 8609-8614.
18. Nouri M., Alizadeh P., Tavoosi M. The relationship between structural and optical properties of GeO₂-PbO glasses //Journal of Advanced Materials and Processing. – 2017. – T. 5. – №. 2. – C. 3-10.

УДК 544.227

Фешина М.А., Медведев А.С., Шилов А.И., Власенко В.А., Перваков К.С.

Синтез и рост монокристаллов нового топологически нетривиального соединения CaSn_2As_2

Фешина Мария Александровна – студентка кафедры химии и технологии кристаллов; научный сотрудник Центра высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов им. В.Л. Гинзбурга mariafeshina@gmail.com;

Медведев Алексей Сергеевич – студент кафедры химии и технологии кристаллов, научный сотрудник центра «Высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов» им. В.Л. Гинзбурга

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

ФГБУН «Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук»,

Россия, Москва, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 53.

Шилов Андрей Игоревич - научный сотрудник центра «Высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов» им. В.Л. Гинзбурга

Власенко Владимир Александрович – к.ф.-м.н, научный сотрудник центра «Высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов» им. В.Л. Гинзбурга

Перваков Кирилл Сергеевич – научный сотрудник центра «Высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов» им. В.Л. Гинзбурга

ФГБУН «Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук»,

Россия, Москва, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 53.

В статье подготовлена шихта и выращены монокристаллы топологически нетривиального соединения CaSn_2As_2 модифицированным методом Бриджмена из раствора-расплава собственного компонента SnAs . Получены карты распределения элементов по поверхности кристалла и рассчитано мольное соотношение элементов. Решена структура соединения и определены параметры элементарной ячейки. Получены картины Кикучи и доказана однофазность и монокристалличность образца.

Ключевые слова: топологически нетривиальные соединения, CaSn_2As_2 , рост кристаллов.

Synthesis and single crystals growth of a new topologically nontrivial compound CaSn_2As_2

Feshina M.A.^{1,2}, Medvedev A.S.^{1,2}, Shilov A.I.², Vlasenko V.A.², Pervakov K.S.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

In this paper, the charge was prepared and single crystals of the topologically nontrivial compound CaSn_2As_2 were grown by the modified Bridgman method from the molten solution of its own SnAs component. The distribution maps of elements on the crystal surface were obtained, and the molar ratio of elements was calculated. The structural configuration of the compound has been determined, and the unit cell parameters have been established. The Kikuchi patterns obtained from the sample were indicative of its single-phase and monocrystalline nature.

Key words: topologically nontrivial compounds, CaSn_2As_2 , crystal growth.

Введение

На протяжении долгого времени все существующие фазы можно было описать с помощью эффективной теории поля Ландау-Гинзбурга [1], которая классифицирует состояние по спонтанному нарушению симметрии, отражённому в уникальном параметре порядка. Однако в 1980 году, в результате открытия квантового эффекта Холла было обнаружено особое состояние, которое привело к новой классификации на основе топологического порядка. [2] К топологически нетривиальным соединениям относятся топологические изоляторы - способные пропускать электрический ток по своей поверхности, при этом являясь в объёме изоляторами. Теоретическая возможность существования материалов с таким свойством была сформулирована ещё в 1985 году [3] и оставалась таковой вплоть до 2007 года, когда впервые было реализовано топологически нетривиальное состояние в системе HgTe , которая стала первым экспериментально подтверждённым топологическим изолятором. [4]

На данный момент открыто и синтезировано множество соединений, проявляющих топологически нетривиальные свойства, например, группа соединений Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 [5], $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [6], полуметалл Дирака Cd_3As_2 [7], полуметалл Вейля TaAs [8] и SrSn_2As_2 [9].

Последнее из вышеперечисленных соединений принадлежит к семейству слоистых соединений, основанных на слоях SnAs . Главной особенностью слоистых соединений данного семейства является изменение физических свойств материала в зависимости от атома, находящегося между слоями SnAs : SrSn_2As_2 является топологическим изолятором [9], NaSn_2As_2 – сверхпроводником [10], EuSn_2As_2 - антиферромагнитным полуметаллом с переходом магнитного порядка [11]. Получение других соединений этого семейства позволит подробнее изучить влияние химического состава на изменение физических свойств в схожих слоистых структурах.

На данный момент существует работа, посвящённая расчетам зонной структуры соединений MgSn_2As_2 , CaSn_2As_2 , SrSn_2As_2 и BaSn_2As_2 [12],

которые с учётом спин-орбитального взаимодействия являются топологическими изоляторами, а без его учёта – полуметаллами (рис. 1). Из данного ряда соединений на данный момент получен только SrSn_2As_2 , из чего следует актуальность получения остальных представителей этого семейства.

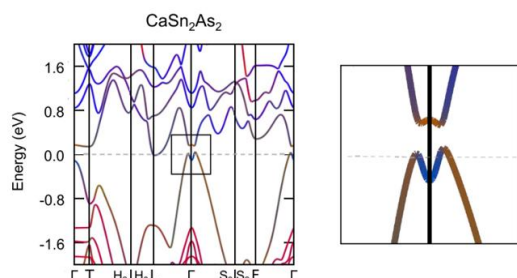


Рис. 1. Расчётные сечения зонной структуры по направлениям зоны Бриллюэна с учётом спин-орбитального взаимодействия [12].

Экспериментальная часть

Первая стадия подготовки шихты для роста монокристаллов CaSn_2As_2 — синтез прекурсора SnAs . Элементы Sn (99,99%) и As (99,999%) в виде металлической дробы в соотношении 1:1 загружали в кварцевую ампулу и отжигали при температуре 620 °С.

Рост CaSn_2As_2 проводили модифицированным методом Бриджмена из раствора-расплава собственного компонента SnAs в мольных соотношениях порошков Ca122 и SnAs равных 1:1, 1:2 и 1:4. Смешанные порошки закладывали и уплотняли в корундовые тигли, которые затем загружали в кварцевые ампулы. Рост состоял из нескольких стадий: нагрев до температуры 1150 °С, выдержка при этой температуре в течении нескольких часов, медленное охлаждение до 900 °С и охлаждение до комнатной температуры. Ампулы были вскрыты в аргоновом боксе, в результате роста были обнаружены сростки кристаллов во флюсе. Наибольшие по размеру кристаллы были обнаружены в сростке при мольном соотношении 1:4. После механической очистки от флюса было обнаружено несколько монокристаллов размерами до 2-х мм (рис. 2).

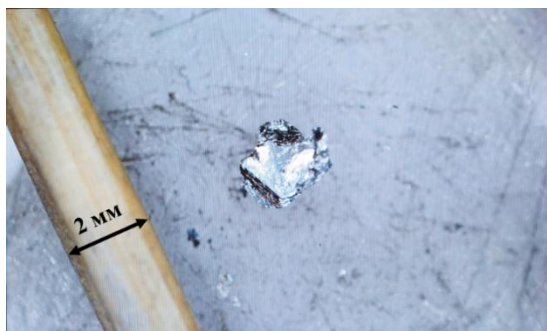


Рис. 2. Полученный кристалл.

С помощью сканирующего электронного микроскопа исследовали поверхность монокристаллов: были обнаружены террасы скола, которые свидетельствуют о слоистой структуре соединения (рис. 3).

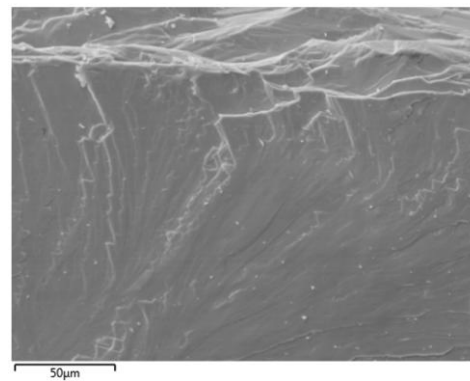


Рис. 3. Изображение монокристалла, полученное на сканирующем электронном микроскопе.

При использовании метода энергодисперсионной микроскопии были получены карты распределения элементов по поверхности (рис. 4(A)–4(B)). На полученных картах обнаружены только элементы, входящие в состав искомого соединения. Распределение элементов по поверхности равномерное.

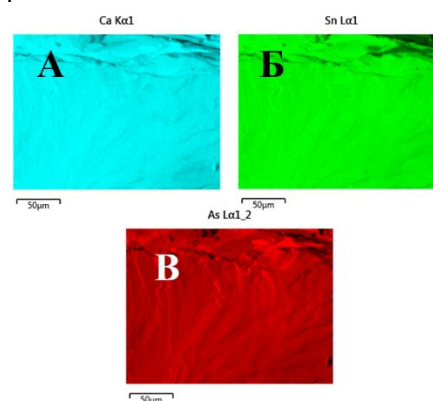


Рис. 4. Карты распределения элементов по поверхности образца: (A) – для Ca; (B) – для Sn; (B) – для As.

Из суммарного спектра карты рассчитали мольное соотношение элементов, равное $\text{Ca}_{0,97(2)}\text{Sn}_{1,99(4)}\text{As}_{2,04(4)}$, что в пределах погрешности измерения соответствует искомому составу.

Для установления кристаллической структуры были получены картины дифракции для образца монокристалла размером $0,1 \times 0,1 \text{ мм}^2$ в направлениях [001], [010] и [100] (рис. 5(A)–(B)) с помощью монокристалльного дифрактометра.

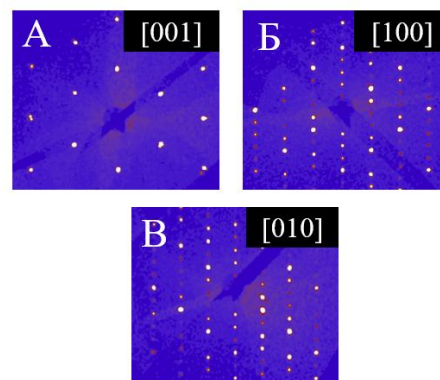


Рис. 5. Картины дифракции монокристалла в различных направлениях: (A) – [001]; (B) – [100]; (B) – [010].

Структура соединения CaSn_2As_2 была решена в тригональной сингонии в пространственной группе $R\bar{3}m$ с параметрами ячейки $a = 4.1503(13) \text{ \AA}$ и $c = 26.049(11) \text{ \AA}$, $R = 6,18 \%$, $wR = 14,23 \%$ (рис. 6). Полученная структура совпадает со структурами других соединений этого семейства [9-11], что свидетельствует об успешном получении искомого соединения.

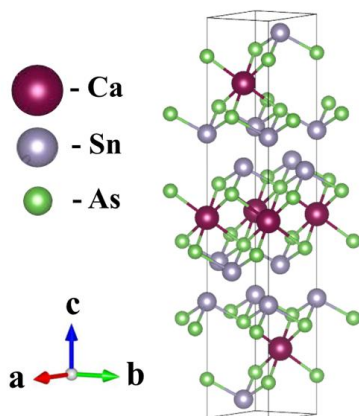


Рис. 6. Кристаллическая структура CaSn_2As_2 .

При помощи метода дифракции обратных электронов была получена картина линий Кикучи (рис. 7), а также проведено исследование количества кристаллических фаз на выбранном участке кристалла (рис. 8).

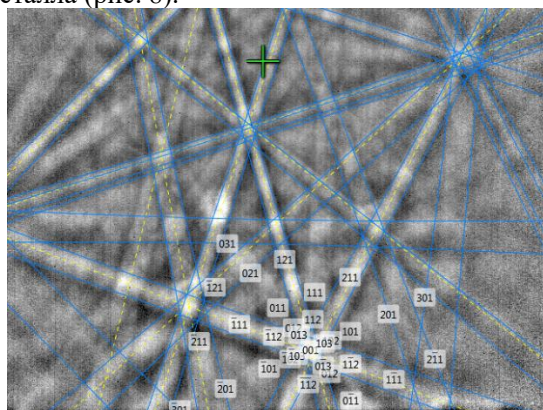


Рис. 7. Картина линий Кикучи.

Цвет фазы 4

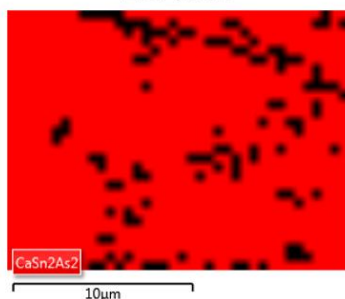


Рис. 8. Результат исследования распределения фаз на участке кристалла.

При исследовании количества фаз была обнаружена одна фаза, соответствующая искомому соединению CaSn_2As_2 , нулевые решения возникли из-за дефектов поверхности. Это позволяет сказать, что

полученный образец является однофазным и соответствующим структуре CaSn_2As_2 .

Заключение

В результате проведения данной работы подготовлена шихта для роста кристаллов топологически нетривиального материала номинального состава CaSn_2As_2 (Ca122). Впервые выращены монокристаллы данного соединения, проведены исследования их поверхности. Доказана монокристалличность образца, решена структура соединения и определены параметры элементарной ячейки.

*Выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ
№25-72-31027, с использованием оборудования ЦКП
ФИАН.*

Список литературы

1. Гинзбург В. Л., Ландау Л. Д. К теории сверхпроводимости // Письма в ЖЭТФ. – 1950. – Т. 20. – С. 1064.
2. Klitzing K., Dorda G., Pepper M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance // Physical Review Letters. – 1980. – Т. 45. – № 6. – С. 494-497.
3. Волков Б. А., Панкратов О. А. Безмассовые двумерные фермионы в инверсном контакте // Письма в ЖЭТФ. – 1985. – Т. 42. – №. 4. – С. 145-148.
4. König M. et al. Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells // Science. – 2007. – Т. 318. – №. 5851. – С. 766-770.
5. Zhang H. et al. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface // Nature physics. – 2009. – Т. 5. – №. 6. – С. 438-442.
6. Ren Z. et al. Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ // Physical Review B. – 2010. – Т. 82. – №. 24. – С. 241306.
7. Neupane M. et al. Observation of a three-dimensional topological Dirac semimetal phase in high-mobility Cd_3As_2 // Nature communications. – 2014. – Т. 5. – №. 1. – С. 3786.
8. Lv B. Q. et al. Experimental discovery of Weyl semimetal TaAs // Physical Review X. – 2015. – Т. 5. – №. 3. – С. 031013.
9. Rong L. Y. et al. Electronic structure of SrSn_2As_2 near the topological critical point // Scientific Reports. – 2017. – Т. 7. – №. 1. – С. 61-72.
10. Goto Y. et al. SnAs-based layered superconductor NaSn_2As_2 // Physical Society of Japan. – 2017. – Т. 86. – № 12. – 123701.
11. Golovchanskiy I. A. et al. Magnetic resonances in EuSn_2As_2 single crystal // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – Т. 562. – С. 169713.
12. Inzani K., Faghaninia A., Griffin S.M. Prediction of tunable spin-orbit gapped materials for dark matter detection // Physical Review Research. – 2021. – Т. 3. – № 1. – 013069

УДК 546.06.543.426/.427.4

Юшков А.А., Чистяков И.С., Серкина К.С., Стрекалов П.В., Степанова И.В.

Гетерофазный синтез соединений в системе Bi-Ge-O

Юшков Александр Александрович – студент магистратуры; auinrussia@gmail.com

Чистяков Илья Сергеевич – аспирант;

Серкина Ксения Сергеевна – ассистент, м.н.с. кафедры ХТК;

Стрекалов Павел Викторович – м.н.с. кафедры ХТК;

Степанова Ирина Владимировна – к.х.н., доцент кафедры ХТК;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной работе был проведен гетерофазный синтез с целью получения фазы Bi_2GeO_5 в различных атмосферах при температурах 730°C и 800°C . По данным рентгенофазового анализа, в результате синтеза были получены различные фазы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$. С целью интерпретации полученных результатов дополнительно применяли термический анализ.

Ключевые слова: Bi_2GeO_5 , гетерофазный синтез, оксид висмута, оксид германия, металлический висмут

Heterophase synthesis of compounds in the Bi-Ge-O system

Yushkov A.A., Chistyakov I.S., Serkina K.S., Strekalov P.V., Stepanova I.V.

Heterophase synthesis was performed to obtain the Bi_2GeO_5 phase under different atmospheres at temperatures of 730°C and 800°C . The reaction yielded multiple phases within the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ system, as confirmed by X-ray diffraction data. Thermal analysis was additionally used to interpret the obtained results.

Key words: Bi_2GeO_5 , heterophase synthesis, bismuth oxide, germanium oxide, metallic bismuth

Введение

В системе «оксид висмута – оксид германия» образуется целый ряд соединений: $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, Bi_2GeO_5 , $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$, Bi_4GeO_8 , $\text{Bi}_{24}\text{GeO}_{38}$. Многие из них имеют практическое применение, в частности, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ обладает электрооптическими свойствами, а $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ является широко известным сцинтилляционным материалом [1]. Фаза Bi_2GeO_5 является структурой типа Ауривиллиуса, сегнетоэлектриком с высокой температурой Кюри и высокой проводимостью по кислороду [2–5]. Один из способов получения – контролируемая кристаллизация стекол, в работе [6] синтезирована фаза Bi_2GeO_5 из стекол состава $\text{BiO}_{1.5}\text{--GeO}_2\text{--BO}_{1.5}$.

Экспериментальная часть

В ходе работы были проведен гетерофазный синтез из шихты с переменным мольным составом $50[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}2x\text{Bi}]\text{--}50\text{GeO}_2$, где $x = 0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$. Замещение Bi_2O_3 на металлический Bi дает возможность проводить синтез висмутгерманатных фаз в гетерофазной смеси при температурах ниже плавления оксидов Bi_2O_3 и GeO_2 .

Порошки GeO_2 (99,999%), Bi_2O_3 (99,999%) и Bi (99,98%) измельчали до размера менее 70 мкм, смесь порошков гомогенизировали в агатовой ступке в течение 5 минут. Затем готовую шихту для синтеза переносили: в первом случае в кварцевые ампулы, в которых создавалась инертная атмосфера с помощью аргона, подведенного к концу ампулы; во втором – в корундовые тигли, синтез в которых вели в атмосфере воздуха. Шихту в ампулах выдерживали при температуре 730°C в печи резистивного нагрева или в муфельной печи в тиглях 800°C в течение 24 часов.

Фазовый состав препаратов после синтеза определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Inel Equinox-2000. Рентгенограммы снимали в интервале углов $2\Theta = 20\text{--}80^\circ$ с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны

$\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$. Первичное индицирование проводили с использованием программы «MATCH!». Интерпретацию фазового состава исследуемых образцов производили с помощью электронного каталога PCPDFWIN (база JCPDS-ICDD). Термический анализ был проведен с целью уточнения температур фазовых переходов в образцах упомянутых выше составов на синхронном термоанализаторе STA3000 (XiangYi Instruments) в атмосфере азота (расход 75 мл/мин) в корундовых тиглях, со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Масса навесок составляла 20 мг.

Анализ результатов РФА показал (табл. 1), что выход фазы Bi_2GeO_5 в обоих случаях получился крайне низким. Основными продуктами синтеза являлись фазы эвлитина и силленита (рис. 1), из чего сделан вывод о том, что получение фазы Bi_2GeO_5 методом гетерофазного синтеза при данных условиях невозможно.

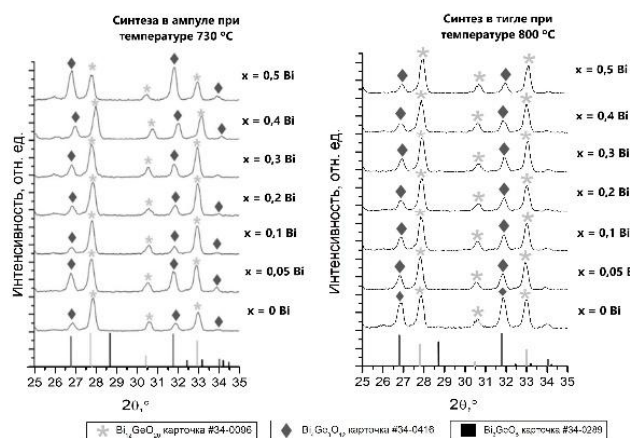


Рис. 1 – Увеличенные области дифрактограмм всех составов после 24 часов синтеза в ампулах и тиглях в области наиболее интенсивного дифракционного максимума фазы Ауривиллиуса

На кривых ДСК (рис. 2) образцов с $x[\text{Bi}] = 0$ и 0,05 наблюдается эндотермический пик при температурах 721–723°C, соответствующий переходу $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [7]. При увеличении количества металлического висмута в смеси ($x[\text{Bi}] = 0,2\text{--}0,5$) эндотермический пик при 721–723°C трансформируется в экзотермический пик ($T = 724\text{--}727^\circ\text{C}$), площадь которого возрастает с ростом содержания Bi.

Предположительно, наблюдаемый экзотермический эффект связан с образованием в смеси фазы силленита $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Состав с $x[\text{Bi}] = 0,1$ демонстрирует в том же интервале температур как эндотермический пик фазового перехода $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, так и экзотермический пик образования силленит-фазы.

Таблица 1 – Процентное содержание фаз после синтеза при различных начальных составах шихты.

Состав, мол. %	Состав образцов после 24 ч синтеза в ампулах при 730 °С, %	Состав образцов после 24 ч синтеза в тиглях при 800 °С, %
50Bi ₂ O ₃ -50GeO ₂	Bi₂GeO₅ – 3,0 Bi ₁₂ GeO ₂₀ – 60,6 β-GeO ₂ – 18,6 Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ – 17,8	Bi₂GeO₅ – 3,2 Bi ₁₂ GeO ₂₀ – 54,4 Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ – 34,7 β-GeO ₂ – 7,7
50[0,95Bi ₂ O ₃ -0,1Bi]-50GeO ₂	Bi₂GeO₅ – 3,5 Bi ₁₂ GeO ₂₀ – 60,0 Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ – 33,5 β-GeO ₂ – 3,0	Bi₂GeO₅ – 3,1 Bi ₁₂ GeO ₂₀ – 64,0 Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ – 33,0 β-GeO ₂ – 3,0
50[0,9Bi ₂ O ₃ -0,2Bi]-50GeO ₂	Bi₂GeO₅ – 3,3 Bi ₁₂ GeO ₂₀ – 73,4 Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ – 18,2 β-GeO ₂ – 5,1	Bi₂GeO₅ – 2,7 Bi ₁₂ GeO ₂₀ – 71,1 Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ – 25,6 β-GeO ₂ – 0,5
50[0,8Bi ₂ O ₃ -0,4Bi]-50GeO ₂	Bi₂GeO₅ – 3,0 Bi ₁₂ GeO ₂₀ – 67,0 Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ – 18,9 β-GeO ₂ – 11,1	Bi₂GeO₅ – 3,3 Bi ₁₂ GeO ₂₀ – 62,7 Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ – 28,9 β-GeO ₂ – 5,2
50[0,7Bi ₂ O ₃ -0,6Bi]-50GeO ₂	Bi₂GeO₅ – 10,7 Bi ₁₂ GeO ₂₀ – 60,9 Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ – 20,8 β-GeO ₂ – 7,6	Bi₂GeO₅ – 3,0 Bi ₁₂ GeO ₂₀ – 73,8 Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ – 23,3
50[0,6Bi ₂ O ₃ -0,8Bi]-50GeO ₂	Bi₂GeO₅ – 1,9 Bi ₁₂ GeO ₂₀ – 58,8 Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ – 29,7 β-GeO ₂ – 8,5 γ-Bi ₂ O ₃ – 1,1	Bi₂GeO₅ – 4,2 Bi ₁₂ GeO ₂₀ – 63,7 Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ – 26,1 β-GeO ₂ – 6,0
50[0,5Bi ₂ O ₃ -1Bi]-50GeO ₂	Bi₂GeO₅ – 1,9 Bi ₄ (GeO ₄) ₃ – 49,0 Bi ₁₂ GeO ₂₀ – 40,8 β-GeO ₂ – 1,9	Bi₂GeO₅ – 3,5 Bi ₁₂ GeO ₂₀ – 73,7 Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ – 22,8

В некоторых составах смеси наблюдаются дополнительные экзотермические пики при температурах 777–779°C ($x[\text{Bi}] = 0; 0,5; 0,1; 0,3$) и при 842°C ($x[\text{Bi}] = 0,5$). Они соответствуют образованию эвлита $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и метастабильной фазы Bi_2GeO_5 [8]. При нестехиометрических соотношениях в шихте на термограммах дополнительно наблюдаются эндотермические пики при 261–262°C и 816–818°C (рис. 2), которые объясняются плавлением металлического висмута и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, соответственно. Некоторое отличие в значениях температур плавления относительно справочных данных [7] может быть вызвано малым количеством аналитической пробы. Эндотермический пик на всех кривых ДСК при $T = 853\text{--}856^\circ\text{C}$ вероятно характеризует плавление эвтектики между $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ или между Bi_2GeO_5 и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, что соотносится с термическими исследованиями в работе [8].

Экзотермические пики на кривых охлаждения (рис. 3) образцов существуют в интервале от 783°C до 810°C. Они соответствуют кристаллизации фазы γ - Bi_2O_3 [9] в стехиометрическом образце и эвтектических смесей $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, Bi_2GeO_5 –

$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ в нестехиометрических образцах. Сложный контур максимумов на кривых охлаждения отдельных образцов может говорить о наложении процессов кристаллизации различных фаз.

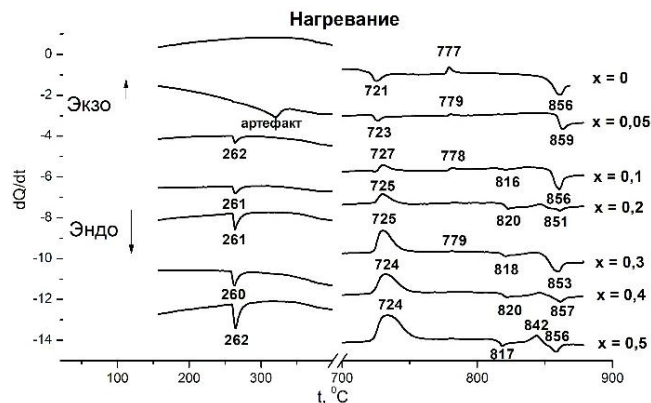


Рис. 2 – Кривые нагревания ДСК для образцов $50[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2x\text{Bi}] - 50\text{GeO}_2$ при $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$.

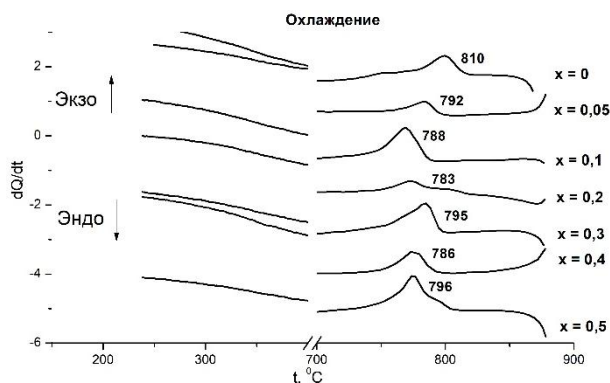


Рис. 3 – Кривые охлаждения ДСК для образцов $50[(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2x\text{Bi}] - 50\text{GeO}_2$ при $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$.

Заключение

По результатам РФА выявлено, что основными продуктами синтеза при выбранных соотношениях компонентов шихты являются фазы эвлитина и силленита; выход фазы Ауривиллиуса оказался крайне низким. Результаты ДСК подтвердили предположение о преимущественном образовании фаз эвлитина и силленита в выбранном интервале температур. По результатам работы сделан вывод, что методом гетерофазного синтеза при выбранных условиях невозможно получение фазы Bi_2GeO_5 . Вместе с тем, результаты термического анализа показывают, что избыток висмута влияет на процессы, протекающие в системе Bi-Ge-O при нагревании-охлаждении, что требует дополнительных исследований фазовых равновесий в системе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания РХТУ им. Д.И. Менделеева FSSM-2025-0006.

Авторы выражают благодарность Национальной аналитической сертификационной

лаборатории (НАСЛ) РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в проведении термических исследований.

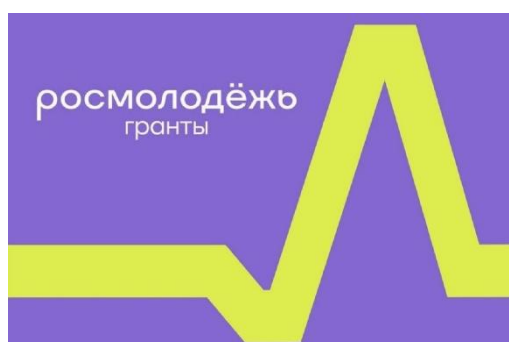
Список литературы

1. Степанова И. В. Синтез и исследование фаз с различной степенью разупорядочения в системе Bi-Ge-O: дис. канд. хим. наук. 2019, 150 с.
2. Venetsev Yu. N. New Ferroelectric Oxides: Synthesis, Crystal Structures, Phase Transitions and Properties / Venetsev Yu. N., Bush A. A., Politova E. [etc.] // *Ferroelectrics*. – 1985. – V. 63. – P. 217–226.
3. Bush A.A., Koshelayeva V.G., Venetsev Y.N. Crystals of the Bi_2GeO_5 – $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ System // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1985. – Vol. 24. № 24-2. – P. 625–627.
4. Харитонов Е.П. Синтез и электрические свойства твердых растворов $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_5 + y$ / Харитонов Е.П., Воронкова В.И. // *Неорган. материалы*. – 2007. – Т. 43. № 1. – С. 60–65.
5. Фирсов А.В., Выращивание и некоторые свойства монокристаллов Bi_2GeO_5 и Bi_2SiO_5 / Скороходов Н.Е., Астафьев А.В., Буш А.А., [и др.] // *Кристаллография*. – 1984. – Т. 29. № 3. – С. 509–517.
6. Kantha, P. The Effect of Processing Parameters on Properties of Bi_2GeO_5 Glass Ceramics / P. Kantha, S. Sirisoonthorn, K. Pengpat // *Advanced Materials Research*. – 2008. – Vols. 55-57. – P. 437-440.
7. Ефимов А. И. Свойства неорганических соединений / Ефимов А. И., Белорукова Л. П., Василькова И. В., Чечев В. П. // *Справочник*. – Л.: Химия, 1983 – 392 с.
8. Corsmit G., Van Driel M. A. Thermal analysis of bismuth germanate compounds / G. Corsmit, M. A. Van Driel, R. J. Elsenaar, W. Van De Guchte, A. M. Hoogenboom, J. C. Sens // *Journal of Crystal Growth*. – 1986. – Vol. 75. – P. 551–560.
9. Майер А.А. Физико-химические основы технологии монокристаллов со структурой силленита и эвлитина / Майер А.А., Ломонов В.А., Балашов В.А., Горашенко Н.Г. // *Труды МХТИ им.Д.И. Менделеева*. – 1981. – вып.120. – С. 16–27.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке



**Федерального агентства
по делам молодёжи
(Росмолодёжь)**

Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIX

№ 11 (292)

Компьютерная верстка: Верхососова А.И.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9